BAND 23 3. Heft (Schlußheft)

MIKROCHEMIE

Internationale Zeitschrift für deren Gesamtgebiet

Offizielles Organ der MICROCHEMICAL SOCIETY (USA. und Canada)

Redigiert von

F. EMICH, Graz / **A. FRIEDRICH**, Wien / **J. GANGL**, Wien / **J. KISSER**, Wien / **H. LIEB**, Graz
J. LINDNER, Innsbruck / **H. MOLISCH**, Wien / **F. PREGL** †, Graz
A. A. BENEDETTI-PICHLER, New York, English Editor

Unter Mitwirkung von

E. Abderhalden-Halle, H. K. Alber-Philadelphia, Y. Asahina-Tokio, S. Augusti-Napoli, G. Barger-Edinburgh, R. Berg-Königsberg, G. Bertrand-Paris, W. Blitz-Hannover, E. M. Chamot-Ithaca, Ch. Cimerman-Genève, A. Dadieu-Graz, G. Denigès-Bordeaux, J. Donau-Graz, J. Dubský-Brno, R. Eder-Zürich, S. Edlbacher-Basel, E. Egriwe-Riga, R. Ehrenberg-Göttingen, H. v. Euler-Stockholm, F. K. v. Faber-München, Th. v. Fellenberg-Bern, R. Fischer-Innsbruck, B. Flaschenträger-Zürich, H. Fritz-Wien, F. Fuhrmann-Graz, M. Furter-Zürich, W. Geilmann-Hannover, Gh. Ghimicescu-Oradea, J. Gicklhorn-Prag, G. Gorbach-Graz, W. C. de Graaf-Utrecht, F. Grassner-Ludwigshafen a. Rh., H. Gravestein-Delft, R. Grengg-Wien, E. Grünsteidl-Wien, M. Haitinger-Wien, F. Haurowitz-Prag, K. Heller-Prag, F. Hernler-Innsbruck, J. Heyrovsky-Praha, L. van Itallie-Leiden, H. Jansch-Wien, S. Kakiuchi-Tokio, J. Kendall-Edinburgh, A. Kiss-Szeged, G. Klein-Heidelberg, F. Knoop-Tübingen, J. Knop-Brno, L. Kofler-Innsbruck, J. M. Kolthoff-Minneapolis, A. S. Komarowsky-Odessa, A. Lacourt-Bruxelles, R. Lucas-Ludwigshafen a. Rh., G. Lunde-Stavanger, K. L. Maljaroff-Moskau, H. Mark-Wien, A. Martini-Rosario, J. W. Mathews-London, A. Miolati-Padova, R. Montequi-Santiago de Compostella, M. Nicloux-Strasbourg, J. B. Niederl-New York, W. Nonnenbruch-Prag, F. Paneth-London, J. K. Parnas-Lemberg, V. Patzelt-Wien, W. Pauli-Wien, F. Pavelka-Wien, E. Philippi-Innsbruck, P. Pratesi-Bologna, D. Prianischnikow-Moskau, F. Rappaport-Wien, K. Rast-Leverkusen, F. E. Rauriich-Sas-Madrid, E. Reichel-Leoben, F. Reuter-Wien, L. Rosenthaler-Bern, O. Ruff-Breslau, K. Scharrer-Giessen, H. Schmalfuß-Hamburg, E. Schmitz-Breslau, N. Schoorl-Utrecht, F. Schulz-Jena, C. Schwarz-Wien, Y. Shibata-Tokio, H. Siedentopf-Jena, E. v. Skramlik-Jena, D. D. van Slyke-New York, A. Soltys-Graz, E. Späth-Wien, E. Starkenstein-Prag, Z. Stary-Prag, M. Steiner-Stuttgart, W. Stepp-München, A. Stock-Karlsruhe, K. Thomas-Leipzig, A. Tschermak-Seysenegg-Prag, A. Tschirch-Bern, C. Urbach-Prag, A. Viehoever-Philadelphia, P. Wenger-Genève, C. Weygand-Leipzig, L. Winkler-Budapest, H. Winterstein-Istanbul, O. Winterstelner-New York, M. K. Zacherl-Graz, F. Zaribnicky-Wien, R. Zeynek-Prag.

Inhaltsverzeichnis auf Seite IV.

Mikrochemie erscheint zwanglos, mindestens ein- bis zweimal im Vierteljahr, in Heften von verschiedenem Umfange. Etwa 3 Hefte bilden einen Band von ungefähr 30 Druckbogen.

EMIL HAIM & CO.
WIEN UND LEIPZIG
1938

Printed in Austria

PAUL HAACK

Wien, IX./3, Garelligasse Nr. 4

Gegründet 1893

Telephon Nr. A-22-0-25 Postspark.-Konto 48.473

Alle Apparate für die quantitative organische Mikroanalyse

nach F. Pregl

Alle mikrochemischen Apparate und Behelfe

nach F. Emich

Behelfe zur Tüpfelanalyse

nach F. Feigl

Spezial-Reagenzien für analytische Chemie Chemische und bakteriologische Apparate

Eigene Werkstätte für Glasbläserei, Ätzerei, Schleiferei und Laboratoriums-Utensilien

ORIGINALABHANDLUNGEN.

QUANTITATIVE DROP ANALYSIS. X. DETERMINATION OF SODIUM.[1]

By

ROBERT LINDNER and PAUL L. KIRK.

From the Division of Biochemistry, University of California Medical School, Berkeley.

(Eingelangt am 1. November 1937.)

The determination of minute amounts of sodium involves certain points of novelty due particularly to the very large weighing factor of the precipitate of sodium zinc uranyl acetate, prepared according to the method of H. H. BARBER and I. M. KOLTHOFF[2]. That this makes possible the determination of smaller amounts than is usually the case with drop scale methods has been confirmed. It is well known that the gravimetric method described by the above authors, and modified for biological fluids by various investigators[3,4], is not accurately applicable to amounts of less than approximately 0.5 mg. of sodium, probably because of some change in the composition of the triple acetate precipitate with lower amounts. Various volumetric methods in which the uranium contained in the precipitate is determined volumetrically[5,6,7] yield accurate results in the analysis of considerably smaller quantities of sodium. The procedure described in this publication was modified from the volumetric method of B. HOLMES and P. L. KIRK[6], in which the uranium in the triple acetate precipitate was reduced by a metallic reductor from a valence of 6 to one of 4 and was

[1] Aided by a grant from the RESEARCH BOARD OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

[2] Journ. Amer. Chem. Soc., **50**, 1625 (1928).

[3] A. M. BUTLER and E. TUTHILL, Journ. Biol. Chem., **93**, 171 (1931).

[4] P. W. SALIT, Journ. Biol. Chem., **96**, 659 (1932).

[5] E. G. BALL and J. F. SADUSK, Jr., Journ. Biol. Chem., **113**, 661 (1936).

[6] Journ. Biol. Chem., **116**, 377 (1936).

[7] G. CHEN, Journ. Lab. Clin. Med., **21**, 1198 (1936).

titrated back to the hexavalent state by use of standard ceric sulfate solution.

By a proper application of the technique described in previous communications of this series[8 9 10], it was possible to analyze samples containing as little as about 0.1 γ of sodium and to obtain as high accuracy on amounts of 0.5 γ or more as could be obtained with the milligram procedures. Extreme care was necessary to prevent accidental contamination by amounts of sodium nearly as great as the amount originally present in the sample. The range of the method was so low as to require a dilution of blood plasma in the ratio of 1 : 100 before analysis. So sensitive a method is naturally of somewhat more limited application than is usually true of drop scale procedures.

Experimental Part.

Reagents:

The greatest care in making up all reagents was necessary to prevent contamination with sodium. Blanks on the reagents were not inappreciable. This was probably due to solution of sodium from the glass. All water used in dissolving reagents, washing, or other operations was redistilled from an all glass apparatus.

1. Zinc-uranyl acetate solution was prepared in two parts according to the method of H. H. Barber and I. M. Kolthoff[2]:

A		B	
Uranyl acetate dihydrate	10 g.	Zinc acetate trihydrate	30 g.
Acetic acid (30 per cent)	6 g.	Acetic acid (30 per cent)	3 g.
Water to make	65 g.	Water to make	65 g.

Each solution was warmed separately until the salt was completely dissolved, and the solutions were then mixed. After standing 24 hours, the reagent was filtered through a sintered glass filter covered with a layer of fine asbestos, or through a Jena G 5/3 grade sintered glass bacteria proof filter without asbestos. When any visible turbidity appeared, it was necessary to refilter the solution as described.

[8] P. L. Kirk, Mikrochemie, **14**, 1 (1933).
[9] P. L. Kirk and G. T. Bentley, Mikrochemie, **21**, 250 (1936).
[10] R. Lindner and P. L. Kirk, Mikrochemie, **22**, 291 (1937).

2. Wash solution. 95 per cent alcohol was saturated with sodium-zinc-uranyl acetate, and filtered absolutely clear as described under 1.

3. Asbestos. Washed and ignited Italian asbestos was ground in a mortar until no coarse strands remained. It was then boiled in successive portions of ceric sulfate solution acidified with sulfuric acid, washed thoroughly with water, and stored in an all glass container. All filtration of the asbestos was carried out on a coarse sintered glass filter.

4. 5 per cent sulfuric acid, made by dissolving 5 g. of sulfuric acid, redistilled in a glass apparatus, in redistilled water to make 100 ml.

5. Standard ceric sulfate solution, approximately 0.01 N was prepared as previously described [10]. This was accurately standardized against pure sodium oxalate or against pure potassium ferrocyanide.

6. Indicator solution, either 0.0025 M phenanthroline ferrous sulfate [10], or 0.1 per cent aqueous solution of Setopaline C [11].

7. Standard sodium chloride solutions of appropriate strength were prepared from a sample of carefully purified and dried salt dissolved in redistilled water.

8. Spirals of metallic cadmium were made by cutting a thin ribbon from a stick of cadmium with a lathe tool. The helix so formed was flattened to a disk having a total surface of about 2 cm^2 and with one end extending upward to serve as a handle. These reductors could be used almost indefinitely.

Procedure:

Solutions containing no phosphate or protein, and relatively small quantities of potassium and organic acids, were analyzed as follows: A porcelain titration dish described by P. L. Kirk and G. T. Bentley [9] was carefully cleaned with sulfuric-chromic acid mixture and thoroughly rinsed with distilled water while holding the dish on a glass fork to prevent contact with the hand. This precaution was observed during the precipitation and filtra-

[11] B. F. Miller and D. D. Van Slyke, Journ. Biol. Chem., 114, 583 (1936).

tion. To the clean dish was added the sample, carefully measured with a capillary pipette [8] which was rinsed with distilled water. The dish was placed on a micro hot plate and a magnetic thread stirrer inserted. The solution was evaporated just short of dryness and, while still warm, 1 ml. of zinc uranyl acetate reagent was added. The mixture was stirred and warmed for about 5 minutes after which the dish was removed and placed under a stacking (alternatively a Petrie or crystallizing) dish to protect it from dust and evaporation. It was allowed to stand at least 12 hours and up to 24 hours to complete the precipitation. In case the reagent crystallized out during this period, a dish of water was also placed under the protecting stacking dish to prevent evaporation from the sample. After the completion of precipitation, the supernatant fluid was removed through a sintered glass filter stick covered with fine asbestos as described previously [10 12]. The dish and precipitate were thoroughly washed with the alcohol wash solution. The asbestos was removed to the dish with a drop of 5 per cent sulfuric acid which was also used to wash the end of the filter. The sulfuric acid washing was followed by a rinsing with a little water. The solution of the triple salt in sulfuric acid was then ready for reduction and titration.

The dish was placed on the micro hot plate and a spiral of metallic cadmium of about 2 cm.^{2} surface was inserted, followed by the thread stirrer. The solution was warmed for 5 minutes while stirring in contact with the cadmium, which was then removed and thoroughly washed with redistilled water. The dish was set aside for 5 minutes to cool, after which the reduced uranium was titrated with standard ceric sulfate according to the standard drop analysis technique [8]. Either a measured portion of phenanthroline-ferrous sulfate solution or one of Setopaline C was used as indicator. Both substances yielded sharp and reproducible endpoints. Instead of direct titration with ceric sulfate solution, it was satisfactory to add a measured excess of this reagent which was backtitrated with standard ferrous-ammonium sulfate solution. In either case, a blank was run by carrying through the entire analytical procedure, omitting the sodium containing sample and the titer of the determinations was corrected for the blank.

[12] P. L. Kirk, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **7**, 135 (1935).

Biological materials: Interfering substances other than phosphate and organic substances, notably proteins, are rarely found in effective concentrations in biological materials. Organic substances were eliminated by ashing, and phosphate by precipitation with solid calcium hydroxide according to the method of A. M. BUTLER and E. TUTHILL [3]. The sample was measured with a capillary pipette into a small platinum crucible [9] and heated in a micro muffle furnace for several hours at a temperature of about 450° C. After a clean white ash was obtained, the crucible was cooled and the ash dissolved in about 50 λ of 0.1 N hydrochloric acid solution. The solution was transferred with washing by means of a large capillary pipette to a small centrifuge cone [8] of about 0.2 ml. capacity. A small amount of solid calcium hydroxide was added with a clean toothpick and mixed thoroughly by agitation of the cone. After standing for 2 to 4 hours, a drop of water was added and the tube centrifuged at about 5000 r. p. m. for at least 5 minutes. The supernatant solution was transferred quantitatively with washing of the precipitate to a porcelain titration dish by means of a capillary pipette. The solution was evaporated to a small volume just short of dryness on the micro hot plate and the analysis performed exactly as described for simple solutions.

Results:

It was expected that a direct adaptation of the method of B. HOLMES and P. L. KIRK [6] to the drop scale would be successful. This was not the case and various factors had to be studied separately before a proper technique could be chosen. Cadmium amalgam, as used by the above authors, yielded low results, increasing constantly with the time of reduction until several hours actually gave apparently high values. This was found to be due to a combination of two factors, (a) the formation in the presence of air of hydrogen peroxide, as has been previously found, and (b) the extreme slowness of reduction. Zinc and bismuth amalgams yielded no better results. The first factor was studied by introducing several drops of water into a micro test tube, followed by several drops of 5 per cent sulfuric acid. About 25 λ of approximately 4 per cent cadmium amalgam were introduced, and various gases were bubbled through for varying periods of time. The solu-

tion was quantitatively removed and titrated with ceric sulfate. The results, shown in Table I, clearly indicate that in the presence of air, considerable amounts of hydrogen peroxide were produced, this effect being suppressed by the absence of atmospheric oxygen.

The second factor was investigated by reducing the uranium in successive 21.90 λ samples of 0.01 M uranyl acetate solution in an atmosphere of carbon dioxide as in the above experiment. The results, shown in Table II, show that within a period of nearly 2 hours, reduction was incomplete. Complications due to the presence of hydrogen peroxide were not involved because of the absence of air.

Metallic zinc and cadmium, respectively, were tested for speed of reduction and found to be considerably faster than their amalgams. Likewise, they did not produce hydrogen peroxide. A comparison of all the reductors tested is given in Table III. At room temperature, 6 minutes were insufficient for complete reduction in all cases. Table IV shows the effect of heating the solution below boiling during reduction. Under these conditions, 4 minutes were sufficient to obtain complete reduction with metallic cadmium. The same was unquestionably true for zinc which was not tested in hot solution because of the greater manipulative difficulties. Reduction of a part of the uranium to the trivalent state, as occurs to a limited extent in the use of milligram procedures, was not a factor in this instance. This was due to the thorough stirring of the solution in the presence of air in a thin layer during reduction. Under these conditions, any trivalent uranium formed was immediately reoxidized to tetravalent.

Having established the conditions for complete reduction of uranium, it remained to test the method of obtaining complete precipitation of triple acetate in microgram quantities. It was found necessary to use an even greater excess of reagent than the commonly specified one of 10 times the volume of sample. The reagent had to be exceptionally free of solid particles, as would be expected. Likewise, the time of precipitation had to be extended greatly as in the precipitation of calcium oxalate[10]. The data of Table V show the effect of time on the precipitation. Twelve hours was the minimum time which yielded satisfactory recovery, and 24 hours was chosen for routine analysis, for convenience and to

allow a proper margin of safety. The individual operations being established, the entire procedure was tested by analysis of samples having a sodium content varying from 0.13 γ to 4.13 γ. The ceric sulfate used was standardized against BUREAU OF STANDARDS sodium oxalate. The results of this series are shown in Table VI. The accuracy of the determination of amounts of sodium down to 0.5 γ was not less than that yielded by larger scale methods. Below this amount, the errors were greater, though the results justified the determination of amounts down to 0.1 or 0.2 γ of sodium.

Also included in Table VI are data obtained after addition of inorganic phosphate which is the most seriously interfering substance encountered in the ash of biological materials. In each case, 5 γ of phosphorus were added in the form of potassium dihydrogen phosphate. It was removed with solid calcium hydroxide as described above and the analyses performed in the manner specified. The results demonstrate that this source of interference could be completely eliminated.

The final application to biological materials was tested by the analysis of a series of blood plasma samples. In order to reduce the high sodium content to the desired range of the method, the plasma was diluted 1 : 100 with water before sampling. The results of this series of analyses are shown in Table VII. The sodium content found was not only within the normal range, but sodium added in known quantities was completely recovered.

Throughout the entire series of analyses, it was found necessary to use the most rigorous precautions to prevent contamination from the fingers, from the sodium dissolved from the glass containers, and from other sources. This factor being properly controlled, the method was entirely satifactory, even for smaller amounts than has been the case with any other constituent for the determination of which drop scale procedures have been developed.

Summary.

A drop scale method is described for the determination of sodium in simple salt solutions and in biological materials. Amounts of sodium from 0.13 to 4.13 γ have been determined with

a standard error on the average of a few tenths of 1 per cent. A study of the factors influencing the reduction of uranium with metallic reductors has been made.

Table I.

Hydrogen Peroxide Formation.

Gas used:	Time: minutes	0.01 N Ceric Sulfate used: λ
Air	1	2.87
	2	7.47
	3	8.30
Natural gas	2	0.07
	4	0.00
	6	0.14
Carbon dioxide	2	0.00
	4	0.05
	6	0.00

Table II.

Speed of Reduction with Cadmium Amalgam.

Time: minutes	0.01 N ceric sulfate used*: λ
3	3.06
6	5.76
9	8.24
48	16.61
80	17.29
113	17.58

* Theoretical titer = 22.61 λ.

Table III.

Comparison of Reductors.

Reductor:	Time: minutes	0.01 N ceric sulfate used*: λ
Zinc amalgam (about (1.5% Zn)	2	1.86
	4	6.46
	6	6.82

* Theoretical titer = 22.61 λ.

Reductor:	Time: minutes	0.01 N ceric sulfate used: λ
Redistilled mercury	2	0.81
	4	1.00
	6	0.86
Metallic zinc	2	8.19
	4	16.11
	6	20.27
Metallic cadmium	2	5.88
	4	11.03
	6	18.07
Same piece of cadmium amalgamated with Hg	2	2.99
	4	5.57
	6	8.88

Table IV.

Effect of Heat on Reduction.

Time: minutes	0.01 N ceric sulfate used*: λ
2	20.75
4	22.56
6	22.63
8	22.61
10	22.56

* Theoretical titer = 22.61 λ.

Table V.

Effect of Time on Precipitation.

Sodium in sample: γ	Time: hours	Sodium found: γ	Recovery: %
2.51	2	0.48	19.2
	6	1.72	68.4
	8	2.03	80.8
	12	2.48	98.8
	16	2.52	100.4
	24	2.51	100.0
	48	2.49	99.2
	72	2.52	100.4

Table VI.

Analysis of Sodium Chloride Solutions.

Sodium calculated: γ	Sodium found: γ	Recovery: %	Standard error*: γ	Standard error*: %
4.13	4.119	99.7		
	4.132	100.0		
	4.128	99.9		
	4.135	110.1		
	4.122	99.8	0.0030	0.07
2.51	2.524	100.6		
	2.513	100.1		
	2.502	99.7		
	2.498	99.5		
	2.508	99.9	0.0045	0.18
0.98	0.977	99.7		
	0.968	98.8		
	0.986	100.6		
	0.984	100.4		
	0.979	99.9	0.0033	0.34
0.52	0.520	100.0		
	0.512	98.5		
	0.515	99.0		
	0.526	101.1		
	0.529	101.7	0.0032	0.62
0.13	0.127	97.7		
	0.122	93.8		
	0.136	104.6		
	0.139	106.9		
	0.117	90.0	0.0041	3.18
2.51	2.520	100.4		
	2.501	99.6		
	2.510	100.0	0.0055	0.22
2.98**	0.981	100.1		
	0.971	99.1		
	0.984	100.4	0.0039	0.40

* Calculated from formula $S = \sqrt{\frac{\Sigma d^2}{n(n-1)}}$

** Approximately 5 γ of phosphorus added as KH_2PO_4.

Table VII.

Analysis of Beef Blood Plasma *.

Sample: Diluted plasma: λ	Sodium added: γ	Total Sodium found: γ	Sodium in original blood: mg./liter	Standard error: ** mg./liter	%
26.63	none	0.872	3275		
		0.882	3312		
		0.876	3290	10.7	0.3
	0.52	1.394	3282		
		1.383	3241		
		1.401	3308	19.6	0.6
	1.105	1.984	3301		
		1.970	3248		
		1.985	3304	18.1	0.6
64.73	none	2.129	3289		
		2.142	3309		
		2.131	3292	6.2	0.2
	0.52	2.589	3196		
		2.660	3306		
		2.646	3284	33.6	1.0
	0.98	2.112	3295		
		3.123	3311		
		3.117	3301	4.7	0.1
		Mean of all determination	3286	7.0	0.2

* Diluted 1:100 before analysis.

** Calculated from formula $S = \sqrt{\frac{\Sigma d^2}{n(n-1)}}$

Studies on the Application of Salts of Complex Cations to the Microscopic Detection of Anions.

III. 1,2-Dinitritotetramminocobaltic Nitrate, (Flavocobaltic Nitrate).

Contribution from the Analytical Laboratories of Fordham University, New York, N. Y.

By

Walter A. Hynes and Leo K. Yanowski.

(Eingelangt am 8. Oktober 1937.)

As mentioned in our last paper [1], this contribution deals with the reaction products formed by the flavo-, cis or 1,2-series of complex cobaltammines. Owing to greater solubility, the flavocobaltic nitrate was made according to the directions given by Biltz, Hall and Blanchard [2], and substituted for the chlorides which were used in the previous studies.

Experimental Part.

A saturated aqueous solution of flavocobaltic nitrate, (approximately 0.1 M), was used for the reactions, and a drop of this reagent on evaporation gave crystals as represented in Fig. 1. The sample substances and technique of testing were identical with that described in the preceding papers [3, 1].

Carbonate ion:— A 1% solution of the anion (17.7 mg. of Na_2CO_3/ml.) gave long needles which first appeared in 8 minutes (Fig. 2). L.I.: 0.2 mg. of $CO_3^=$.

Sulfosalicylate ion:— On adding the reagent drop to the center of the drop of solution to be tested, containing 1% of the free acid, bushy square-ended rods appeared in 4 minutes (Fig. 3). Crystals appeared in 8 minutes when 0.5% anion solutions were used. L.I.: 0.1 mg. of $H_2C_7H_4O_6S$.

[1] L. K. Yanowski and W. A. Hynes, Mikrochemie **23**, 143 (1937).

[2] H. Biltz, W. T. Hall and A. A. Blanchard, Laboratory Methods of Inorganic Chemistry, 2nd Ed., p. 179, Wiley, (New York, 1928).

[3] W. A. Hynes and L. K. Yanowski, Mikrochemie, **23**, 1 (1937).

Dithionate ion:— A solution containing 1% of anion (15.1 mg. of $Na_2S_2O_6 . 2 H_2O$/ml.) formed fern-like clusters of prisms in 8 minutes as shown in Fig. 4. L.I.: 0.2 mg. of $S_2O_6^=$.

Bisulfate ion:— A solution containing 1% of anion (14 mg. of $KHSO_4$/ml.) formed an immediate precipitation of twinned prisms. On diluting to 0.1% of anion, these prisms appeared in 5 minutes (Fig. 5). L.I.: 20 γ of HSO_4^-.

Persulfate ion:— A 1% solution of anion (11.8 mg. of $(NH_4)_2S_2O_8$/ml.) formed long blade-shaped masses twinning readily along the edges and forming pairs and crosses in 9 minutes (Fig. 6). L.I.: 0.2 mg. of $S_2O_8^=$.

Bisulfite ion:— A 1% solution of the anion (22.2 mg. of $NaHSO_3$/ml.) slowly formed feathery masses in 7 minutes (Fig. 7). L.I.: 0.2 mg. of HSO_3^-.

Selenate ion:— A 1% solution of the anion (13.2 mg. of Na_2SeO_4/ml.) formed twinned prisms in 3 minutes, which were characteristic in 7 minutes (Fig. 8). L.I.: 0.2 mg. of $SeO_4^=$.

Chromate ion:— A 1% solution of anion (16.7 mg. of K_2CrO_4/ml.) formed fern-like masses in 1 minute. Characteristic crystals formed in 7 minutes on diluting to 0.01% of anion (Fig. 9). L.I.: 2 γ of $CrO_4^=$.

Dichromate ion:— A 1% solution of anion (13.6 mg. of $K_2Cr_2O_7$/ml.) formed pyramids such as shown in Fig. 10 in 2 minutes. These twin rapidly to furnish feathery fern-like formations. Gas evolution is pronounced at the edge of the mixed drops, falling off until unnoticeable at a dilution of 0.01% of anion. At this latter concentration the crystals formed are very small. L.I.: 2 γ of $Cr_2O_7^=$.

Fluosilicate ion:— A 0.2% (saturated) solution of Na_2SiF_6, containing approximately 1 mg of $SiF_6^=$/ml., gave clusters of rods in 6 minutes (Fig. 11). L.I.: 20 γ of $SiF_6^=$.

Silicotungstate ion:— A 1% solution of $H_2SiO_3 . . 12 WO_3$ gave rise to clusters of fine square-ended needles immediately. A cover slip is necessary in examining these crystals. On dilution to 0.5% of the acid, smaller and less numerous clusters appeared, while at a concentration of 0.1% only isolated

spines were obtained after 9 minutes. No turbidity appeared in this latter case (Fig. 12). L.I.: 20 γ of $H_2SiO_3 . 12\,WO_3$.

Insufficiently characteristic precipitates were obtained with succinic acid, potassium bifluoride and sulfate, and sodium iodide, metaphosphate, oxalate, sulfite and thiosulfate.

Turbidities of varying densities, remaining non-crystalline even when the 10 minute time limit was greatly exceeded, were formed by phosphomolybdic and phosphotungstic acids, ammonium molybdate and the alkali metal salts of the following anions:— arsenate, arsenite, chlorate, ferricyanide, ferrocyanide, metavanadate, phosphomolybdate, phosphotungstate, pyroantimonate, tellurate, tellurite, tungstate and xanthate.

No reactions were obtained with benzoic, boric, citric, formic, malic, malonic, naphthionic, oxalic, salicylic, sulfanilic, tartaric or uric acids, or with the alkali metal salts of the following anions:— acetate, azide, benzoate, bicarbonate, biniodate, bitartrate, borotartrate, bromate, bromide, citrate, cobaltinitrite, fluoride, formate, iodate, metaborate, nitrate, nitrite, nitroprusside, orthovanadate, perchlorate, permanganate, secondary phosphate, pyrophosphate, salicylate, selenite, silicate, succinate, tartrate, tetraborate and thiocyanate.

The flavocobaltic ion appears to be somewhat more reactive than its spatial isomer the croceocobaltic ion, but much less reactive than the luteocobaltic ion. We would recommend the flavocobaltic ion especially for the identification of dithionate, chromate, dichromate and silicotungstate ions.

Summary.

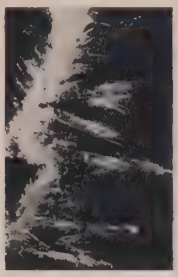
The following anions gave characteristic crystalline reaction products with the flavocobaltic nitrate:— bisulfate, bisulfite, carbonate, chromate, dichromate, dithionate, fluosilicate, persulfate, selenate, silicotungstate and sulfosalicylate.

The crystallizations obtained with chromate, dichromate, dithionate and silicotungstate ions are sufficiently characteristic to be useful for the detection and identification of these anions.

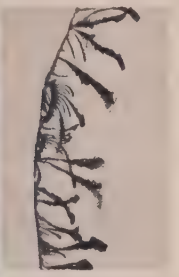
W. A. Hynes and **L. K. Yanowski.** Studies on the Application of Salts of Complex Cations to the Microscopic Detection of Anions.

1. Reagent alone, 120×;

2. Carbonate, 12×;



3. Sulfosalicylate, 200×;



4. Dithionate, 20×

5. Bisulfate, 200×;

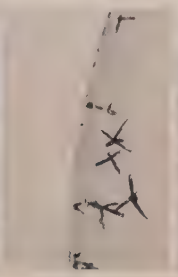
6. Persulfate, 12×;

7. Bisulfite, 120×

8. Selenate, 120×;

9. Chromate, 20×;

10. Dichromate, 20×;



11. Fluosilicate, 20×;

12. Silicotungstate, 200×.

Tests with 1,2-dinitritotetramminocobaltic nitrate reagent.

Verlag **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.**

A HIGHLY SENSITIVE TEST FOR VITAMIN C.

By

K. VENKATA GIRI.

From the Department of Biochemistry, Indian Institute of Science, Bangalore.

(Eingelangt am 22. September 1937.)

The reducing effect of vitamin C on potassium ferricyanide to ferrocyanide which gives a dark red-brown precipitate with a solution of ammonium molybdate reagent is made the basis of a simple colorimetric method for the detection of small amounts of vitamin C in plant and animal tissue extracts.

Reagents.

1. Potassium ferricyanide (0.6 per cent).
2. Ammonium molybdate solution: 2.5 per cent ammonium molybdate in 5 N sulfuric acid.
3. 10 per cent trichloracetic acid.

Procedure.

To 0.5 cc. of potassium ferricyanide solution contained in a test tube add 0.5 cc. of 10 per cent trichloracetic acid, and then 1 cc. of the test solution. Mix the solutions and add 1 cc. of ammonium molybdate solution and observe the colour after about two to three minutes. A reddish brown colour is seen if vitamin C is present. If high concentrations of the vitamin is present a red precipitate is formed. The test is sensitive to 0.02 mg. of vitamin C in 1 cc. of the test solution.

Reducing sugars, cysteine and glutathione under the conditions above mentioned give no colour with these reagents when they are present even in such high concentrations as 2 mg. per cc. of test solution. Certain tannins are known to reduce ferricyanide but the concentrations of glutathione, cysteine, and tannins extracted from plant materials are so small that they do not interfere with the test[1]. However, even these interfering substances like cysteine, glutathione, tannins and pigments can be removed

[1] H. TAUBER and I. S. KLEINER, Journ. Biol. Chem. 108, 563 (1935).

by treatment with mercuric acetate as suggested by EMMERIE and VAN EEKELEN[2]. The vitamin can be extracted from plant or animal materials according to the method suggested by BIRCH, HARRIS and RAY[3].

TAUBER[4] has described a spot test for vitamin C, which depends on the same principle as the one described above. But TAUBER has employed the well known reaction between ferric salt and ferrocyanide producing a blue colour for the detection of the vitamin.

The reaction described above can also be used as a "spot test" method for the detection of small traces of the vitamin.

One drop of a solution containing vitamin C is placed on a white glazed tile, and a drop of ferricyanide solution is added to it. Then one drop of molybdate solution is added, and the presence of the vitamin is shown by the immediate appearance of a light brown to dark red-brown colour depending on the concentration of the vitamin in the solution. It is possible to detect as little as 0.5 μg. in 1 drop (5 cmm. measured from a CONWAY[5] micro burette) of the solution and the reaction is as sensitive as the ferric sulphate reaction described by TAUBER[4].

The spot test can also be carried out on paper. Strips of filter paper (SCHLEICHER and SCHÜLL Nr. 604 or 598) of suitable dimensions are impregnated with potassium ferricyanide solution and dried. A drop of the test solution is added on the paper followed by a drop of molybdate reagent. A brown spot is formed, which can be clearly seen over the light yellow background of the filter paper.

The application of the colour test to the determination of the activity of ascorbic acid oxidase of plant materials is being investigated.

The author's thanks are due to Professor V. SUBRAHMANYAN for his keen interest in the present investigation.

[2] A. EMMERIE and M. VAN EEKELEN, Biochem. Journ. **28**, 1153 (1934).
[3] T. W. BIRCH, L. J. HARRIS and S. N. RAY, Biochem. Journ. **27**, 590 (1933).
[4] H. TAUBER, Mikrochemie **17**, 111 (1935).
[5] E. T. CONWAY, Biochem. Journ. **28**, 283 (1934).

Automatische Elementaranalyse.

Von

Hans Reihlen.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen.

(Eingelangt am 24. November 1937.)

In der ganzen Meßtechnik dürfte es wohl kaum ein wichtigeres Gerät geben, das mechanisch und thermisch so wenig durchkonstruiert ist, wie die üblichen Apparate zur Elementaranalyse.

Im Reihlen-Weinbrenner-Automaten zur Elementaranalyse[1] wurde zum erstenmal ein Gerät geschaffen, in dem alles zu einer C-, H-Bestimmung Notwendige in einem starren Aggregat vereinigt ist.

Dieses Gerät gestattete es, „alle schwer flüchtigen Substanzen vollständig und leicht flüchtige Substanzen nahezu vollständig automatisch zu verbrennen".

Heute sind diese Automaten weit verbreitet, und zwar auffällig stark auch in Ländern mit ganz geringer chemischer Industrie, wie Südamerika und Fern-Ost zweifellos deshalb, weil dort ihr wichtigster Vorteil, die Unabhängigkeit vom Geschick des Laboranten infolge der Automatisierung des ganzen Vorgangs besonders stark ins Gewicht fällt.

Inzwischen wurde der ganze Apparat so verbessert, daß auch leicht flüchtige Substanzen vollautomatisch verbrannt werden können, und ein besonderes Modell für die Mikroanalyse (Abb. 1) herausgebracht, das im folgenden beschrieben wird.

Bei der individuellen Verbrennung von Hand geht man im Prinzip so vor, daß man die Stärke der Beheizung des beweglichen Brenners der Natur der Substanz anpaßt, im übrigen aber innerhalb 10 Minuten mit dem Brenner unter dem Schiffchen durchgeht. Der größte Teil der Substanz wird somit grundsätzlich in den ersten 5—10 Minuten der Analyse verbrannt.

[1] Chem. Fabr. **7**, 63 (1934).

Unabhängig von der Art der Substanz kann man mit stets gleich bleibender, ziemlich hoher Beheizungsstärke und unter Einhaltung eines ganz bestimmten Fahrplanes des Brennervorschubs eine gleichmäßige Verbrennung erzielen, wenn man die ersten 5 Minuten Brenner und Drahtnetzröllchen in einem Abstand von 8 bis 10 mm vom Schiffchen unbewegt stehen läßt und in den nächsten 5 Minuten beide nur wenige Millimeter vorrückt. Jetzt, also nach 10 Minuten, sind leicht flüchtige Substanzen bereits in dem heißen Sauerstoffstrom verdampft und verbrannt, während nicht flüchtige,

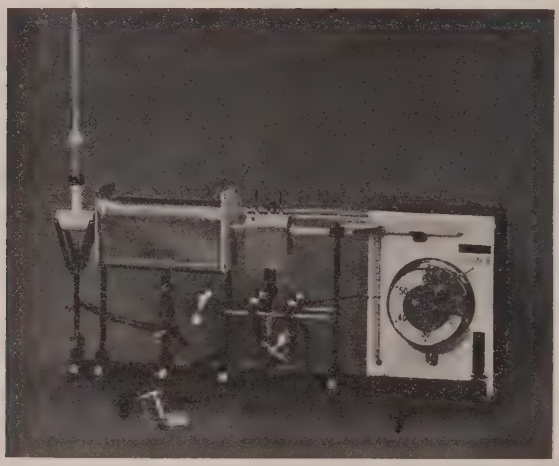


Abb. 1.

thermisch beständige Substanzen oder Substanzreste noch unverändert sind. Man kann nunmehr, allmählich schneller werdend, mit dem Brenner im Verlauf von weiteren 5 Minuten unter dem Schiffchen weggehen und dann die Beheizung verstärken, ohne eine Überhitzung befürchten zu müssen. Denn alles Leichtflüchtige und Leichtzersetzliche ist ja bereits verbrannt, ehe das Schiffchen direkt beheizt wird.

Ein derartiger ungleichförmiger, aber für alle Substanzen gleicher Brennervorschub kann natürlich durch eine mechanische Vorrichtung erzielt werden.

Was sich je nach der Art der Substanz ändert, ist lediglich der Zeitpunkt des Beginns der Verbrennung. Bei leichtflüchtigen

Substanzen läuft der Apparat in den letzten, bei schwerflüchtigen Substanzen in den ersten 5 bis 10 Minuten der Analyse leer.

Das ist das Prinzip der automatischen Elementaranalyse.

Kinematisch scheint die Aufgabe zunächst ziemlich kompliziert. Der Brenner soll in den ersten 5 Minuten praktisch stillstehen, in der zweiten etwa 8, in der dritten etwa 16 mm zurücklegen, die letzten 8—12 mm, d. h. den Zwischenraum zwischen Schiffchen und Rohrfüllung, aber möglichst rasch durchlaufen. Außerdem soll sich nach 15 Minuten die Beheizung schlagartig verstärken und nach 25 Minuten ein Signal den Laboranten herbeirufen.

Technisch ist die Aufgabe indessen einfach zu lösen. Der bewegliche Brenner wird durch ein Federwerk gezogen, das die Arbeit leistet. Eine handelsübliche Röntgenuhr regelt die Geschwindigkeit des Vorschubs, indem sie den Ablauf bremst.

An ihrem Zeiger befindet sich im Winkel von 60° ein Arm von 35 mm Länge, der durch eine kurze Kette mit dem Brennerwagen verbunden ist. Die Achse der Uhr liegt auf derselben Höhe wie die Befestigung der Kette am Wagen.

Steht der Uhrzeiger auf Minute 25, so steht der Arm horizontal in Richtung auf Minute 15. Läuft nun die Uhr 5 Minuten ab, so zeigt der Arm nach Minute 10, der Wagen hat sich aber nur 2 mm nach vorn bewegt.

Erscheint in extremen Fällen, etwa bei Flüssigkeiten mit niedrigem Siedepunkt, auch das noch zu schnell, so braucht man nur die Uhr statt auf Minute 25 auf Minute 30 zu stellen und die Kette um einige Millimeter zu verkürzen. Der Wagen geht dann in den ersten 5 Minuten um 5 mm zurück, in den nächsten 5 Minuten um 5 + 2 mm vor, hat also zur Zurücklegung der ersten 2 mm 10 Minuten gebraucht. Von da ab bewegt er sich wie oben.

Die so erzielten Geschwindigkeiten sind nicht etwa die einfachen Sinusfunktionen der Zeit, sie sind vielmehr in den ersten 15 Minuten kleiner, von da ab größer als die Sinusfunktion, weil der Angriffspunkt an der Uhr sich zunächst nach oben von dem Angriffspunkt am Brennerwagen entfernt und sich dann diesem nach unten zu nähert.

Um den Winkel und die Länge des Armes leicht verändern zu können, was für Serienbestimmungen, z. B. von Substanzen mit

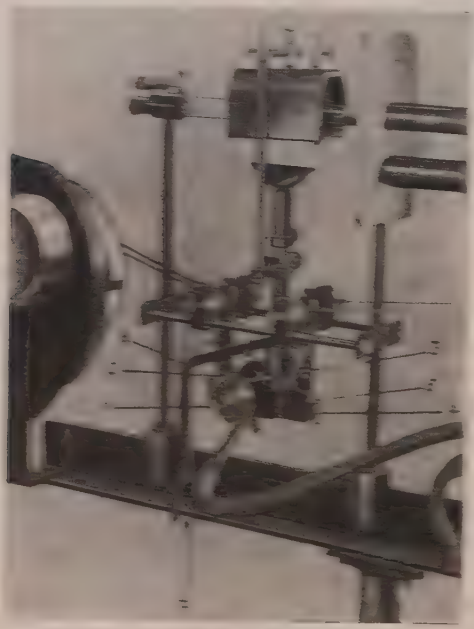


Abb. 1

Hahnes ein Ventil, das durch eine Feder belastet wird, die sich beim Schließen selbsttätig spannt. Es kann in drei Stellungen, geschlossen, halbgeöffnet und voll geöffnet, durch den Hebel 5 und den Zahn 2 am Hebel 6 fixiert werden. Zu Beginn der Analyse stellt man den Brenner auf halboffen und regelt die Belastungsgewichte an dem Handrädchen 4 so ein, daß die Flämmchen etwa 4—10 mm hoch brennen.

Der Anschlag 7 wird auf der Grundplatte des Ofens so angebracht, daß er bei der Uhrzeigerstellung 10 Minuten den Hebel 6 erfaßt, so daß das Ventil auch voll öffnet. Dadurch wird dem Brenner ein maximaler Gasstrom zugeführt, dessen stärke mittels der Schraube 5 ein für allemal eingestellt wird.

Die zeitraubende, mehr allmähliche Freigabe des Brenngases ist wirkung, weil durch die Plötzlichkeit der Temperaturerniedrigung die schwer verbrennliche Oberkohle, die sich manchmal auf dem Rohr niederschlägt, abgelöscht und dann leichter verbrennt.

Großer Wert wurde auf die mechanische und chemische Durchkonstruktion des Apparates gelegt, um ihn, wie der Amerikaner sagt, "fool-proof" zu machen. Alle Einzelteile wurden zu einem starren Gerüst vereinigt, damit nichts — auch keine Schläuche und Stopfen — vertauscht oder verloren werden können.

Vor allem muß das Verbrennungsrohr auswechselbar im Ofen liegen: es wird auf der Ausströmseite mittels einer Rohrschellenklammer festgeklammert. Verschiebt sich nämlich das Rohr aus seiner Normallage in Richtung auf die Gasableitung, so wandert der Pt-Asbest zu tief in den Ofen, wird also zu heiß. Die Folge davon sind Verpuffungen im Rohr, weil das Dampf-Sauerstoffgemisch sich entzündet, ehe still zu verbrennen.

Liegt dagegen der Pt-Asbest 10 mm aus dem Ofen heraus, so kann man, wie wir uns mehrfach überzeugt haben, selbst Mengen von 50 mg Schwefelkohlenstoff im Sauerstoffstrom ohne Verpuffung verbrennen[2].

Verschiebt sich das Rohr in der entgegengesetzten Richtung, so wird das Pt/Pt, überhitzt und das Rohr ist verquirlen.

Die Geschwindigkeit des Sauerstoffstroms wird nicht durch Blo-

[2] Voraussetzung ist das allerdings nicht, denn wenn dieses Gemisch explodiert, so ist die Wirkung erstaunlich gering. Explosionsartig sollen nur sehr kleine Mengen verbrennen.

senzählen ermittelt, sondern an einem Strömungsmesser abgelesen. Sie soll bei Mikrobestimmungen 4, bei Zentigramm- 10, bei Dezigramm-Einwaagen 20 ccm/Min. betragen.

Verbrennt man zu schnell, so erkennt man das sofort am Sinken der Sauerstoffgeschwindigkeit. In diesem Fall — er kommt praktisch nur in den ersten Minuten einer Flüssigkeitsverbrennung in Betracht — dreht man die Uhr um 5 Minuten zurück.

Da es bei ungeschickter Handhabung immer wieder vorkommt, daß der Strömungsmesser überläuft, habe ich ihm eine Form gegeben, bei der sich der Schaden sofort beheben läßt (Abb. 3). Das

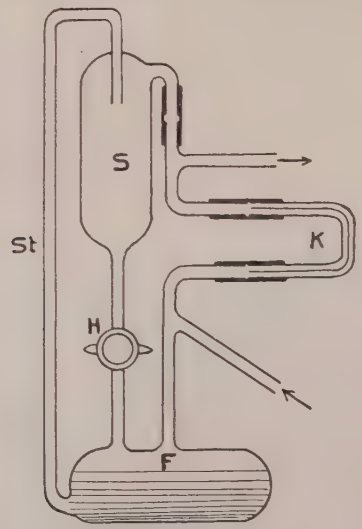


Abb. 3.

Flüssigkeitsgefäß F ist groß, das Steigrohr St eng, so daß das Niveau in F praktisch unabhängig von der Steighöhe in St ist. Parallel zum Steigrohr ist das Sicherheitsgefäß S mit dem Hahn H angeordnet, der für gewöhnlich geschlossen bleibt.

Läuft der Strömungsmesser über, so sammelt sich die Flüssigkeit in S an und kann durch den Hahn H wieder nach F zurückbefördert werden. Eine Verschmutzung der Kapillare K oder der Sauerstoffleitung ist dabei ausgeschlossen. Strömungsmesser, Waschflasche mit 50%iger KOH und Feinregulierhahn für den Sauerstoff sind auf der Rückwand des Armaturenbretts mit der

Uhr befestigt und durch einen Blechkasten geschützt. Auf der Vorderseite befindet sich die Uhr, das Steigrohr des Strömungsmessers, der Kopf des Quetschhahnes, das Trockenrohr und eine Hülse, um den Sperrkörper (siehe unten) ablegen zu können (Abb. 1).

Der thermische Wirkungsgrad eines gasbeheizten Verbrennungsofens ist gewöhnlich geradezu phantastisch schlecht, dient doch die ganze Heizung, wenn der Ofen einmal aufgeheizt ist, nur zur Deckung der Strahlungs- und Leitungsverluste. Die heißen Abgase belästigen den Analytiker sehr.

Hier waren große Verbesserungen auch gegenüber unserem ersten Modell möglich.

Grundsätzlich wichtig ist, daß das Verbrennungsrohr in seinem ganzen Querschnitt möglichst die gleiche Temperatur von 650 bis 700° hat. Beheizt man das Rohr von unten in einer oben offenen Schiene, so wird das Rohr unten viel heißer als oben, wie man leicht feststellen kann, wenn man ein gebrauchtes Rohr betrachtet. Wir haben deshalb schon in unserm ersten Modell die Schiene durch ein kräftiges Metallrohr ersetzt, das die Wärme natürlich sehr viel besser leitet als das Glas und die CuO-$PbCrO_4$-Füllung. Das hat sich sehr bewährt und schont die Rohre außerordentlich. In meinem Laboratorium sind von etwa 50 Supremaxrohren (13 mm weit) nur drei gesprungen, ehe sie 100 Analysen ausgehalten hatten, davon nur eines beim ersten Erhitzen, obwohl wir zwischen Metall und Glas keine Asbestschicht haben und stets mit voller Flamme anheizen. Die Schätzung der Temperatur nach der Glutfarbe ist im Gebiet unterhalb 800° nur dann einigermaßen zuverlässig, wenn der Apparat in einem ziemlich dunklen Raume steht. Die darin liegende Fehlerquelle läßt sich leicht ausschalten. Der Apparat wird nicht direkt, sondern über einem Gasdruckregler an die Gasleitung angeschlossen und der Gasdruck auf 45 mm Wassersäule reguliert. Die Ventilschrauben der Brenner werden ein für allemal auf die richtige Beheizungsstärke eingestellt und dann durch Anziehen der Doppelmuttern auf diese Stellung fixiert. Soll die Beheizung — etwa zum Anheizen oder wenn die Rohrfüllung schon stark verbraucht ist — verstärkt werden, so erhöht man den Gasdruck, ohne die Einstellung der Brenner zu verändern. Eine einfache Form eines Gasdruckreglers nach dem Prinzip von

Marek ist in der ersten Abhandlung beschrieben. Er darf jedoch nur an die festen Brenner angelegt werden, weil er den Gasdruck nur unter der Voraussetzung konstant hält, daß der Ausflußwiderstand des Gases konstant bleibt. Würde man auch den beweglichen Brenner parallel schalten, so wäre diese Bedingung nicht erfüllt, weil er ja immer wieder ein- und ausgeschaltet wird. Ist mit häufigen, starken Schwankungen des Gasdrucks zu rechnen, so ist ein zweiter Regler für den beweglichen Brenner oder die Verwendung eines vom Ausflußwiderstand unabhängig arbeitenden Reglers notwendig. Die Verwendung eines Gasdruckreglers ist auch unter günstigen Verhältnissen dringend zu empfehlen, weil er die Dekalinbombe vor dem Überkochen und Ausbrennen schützt, wenn die städtische Beleuchtung durch eine Gasdruckwelle ein- oder ausgeschaltet wird.

Schlechte Wärmeleiter als Isoliermaterial verwenden wir nur an den Endplatten zum Schutze der Hände des Analytikers bei zufälliger Berührung. Die eigentliche Feuerbüchse besteht lediglich aus poliertem Aluminiumblech und ist bis auf schmale Schlitze zur Luftzu- und -abfuhr völlig geschlossen.

Das blanke Aluminium reflektiert die Wärmestrahlung so vollständig, daß es in Höhe der Brenner in einem Abstand von 10 cm nicht möglich ist, zu fühlen, ob der Ofen in oder außer Betrieb ist.

Eine leicht abnehmbare Aluminiumplatte, die auf der Abbildung nicht wiedergegeben ist, schützt vor Verbrennungen bei zufälliger Berührung. Als sehr wichtig hat sich herausgestellt, daß die Feuerbüchse auch unten fast völlig geschlossen ist[3].

Die Wärme, die sonst nach unten abstrahlen würde, wird nun auf die waagerechten Teile der T-Brenner übertragen und wärmt so das Gas-Luft-Gemisch auf 200—300° vor. Gasverbrauch und Abgasbelästigung werden dadurch sehr stark vermindert.

Als sehr zweckmäßig, wenn auch nicht unerläßlich, hat sich der schon in der ersten Abhandlung beschriebene „Sperrkörper" erwiesen. Er besteht aus einem 40—60 mm langen, einseitig geschlossenen Glaszylinder, der mit Pt-Draht bewickelt ist. Sein Durchmesser, über der Wicklung gemessen, soll 0,5 bis höchstens 2 mm

[3] Wenn die Luftzufuhr der Brenner richtig einreguliert ist, kann man die Feuerbüchse unten völlig schließen, doch halte ich das für sehr gefährlich wegen der Möglichkeit einer CO-Vergiftung.

kleiner sein als die lichte Weite des Verbrennungsrohres. Er wird unmittelbar nach dem Schiffchen in das Verbrennungsrohr eingeführt und erfüllt zwei ganz verschiedene Zwecke.

Durch die Querschnittsverringerung wird die Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs um den Sperrkörper herum so erhöht, daß ein Zurücksublimieren der Substanz kaum vorkommen kann. Sublimiert infolge von zu schnellen Verbrennens doch etwas zurück, so wird es sofort an der Pt-Oberfläche verbrannt.

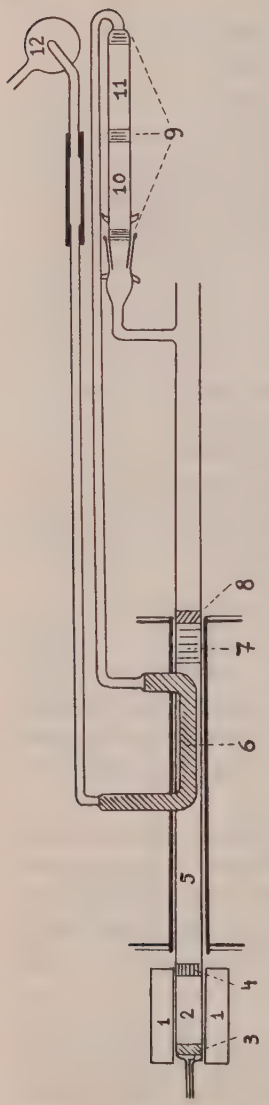
Verpufft die Substanz, so bietet natürlich auch der Sperrkörper keine Garantie für die Richtigkeit der Verbrennung. In diesem Fall wird der Sperrkörper aber wie ein Kolben im Rohr zurückgetrieben und der Laborant, der ja die Verbrennung und somit auch eine eventuelle Verpuffung nicht beobachtet, erkennt trotzdem beim Abstellen des Brenners, daß die Analyse wiederholt werden muß, weil der Sperrkörper das Schiffchen nicht mehr berührt.

Schließlich habe ich noch einen Sauerstoffreiniger in Form einer Pt-Asbest-Schicht fest in den Ofen eingebaut. Die Anordnung geht aus Abb. 4 ohne weiteres hervor. Sie ist so elastisch, daß keinerlei Bruchgefahr besteht.

Da gerade erfahrene Fachleute dieses Zusatzgerät als höchst überflüssig betrachten werden, sei ein Wort zu seiner Verteidigung gestattet. Der Bombensauerstoff selbst ist wohl immer frei von flüchtigen Kohlenstoffverbindungen und Wasserstoff, aber auf dem Weg von der Bombe zum Apparat bestehen verschiedene Möglichkeiten[4] der Verunreinigung, deren Auffindung, namentlich für Laboranten, sehr zeitraubend sein kann.

Arbeitet man mit eingebautem Sauerstoffreiniger, so vereinfacht sich die Fehlersuche außerordentlich. Man prüft zunächst unter Verschließen des letzten Absorptionsgefäßes mittelst des Strömungsmessers, ob die Apparatur dicht ist. Ist dies der Fall, so muß der Fehler an der Füllung des Rohres oder der Absorptionsgefäße liegen und ist rasch abzustellen.

[4] Drei Fälle aus meinem Laboratorium seien angeführt: Ein Ventil war gefettet. Es trat Selbstentzündung ein, bei der ein Teil des Ventils abschmolz, so daß der Sauerstoff unter explosionsartigen Erscheinungen entwich. — Eine Putzfrau hatte den kupfernen Gasometer mit einem benzolhaltigen Putzmittel geputzt, so daß etwas Benzol mit dem Wasser ins Innere gelangte. — Der Verbindungsschlauch vom Gasometer zum Apparat war durch eine Sparflamme angeschmort worden.



Rohrfüllung und Absorptionsmittel.

An Stelle des klassischen Kupferoxyd-Bleichromat-Gemisches oder des l. c. von uns empfohlenen, auf Kupferoxyd aufgeschmolzenen Gemisches von Bleichromat und Mangandioxyd, wird seit zwei Jahren von mir und den meisten Laboratorien, die mit dem Automaten arbeiten, der „Vinosit B" verwandt.

Es ist ein oxydischer Mischkatalysator, der auf Kupferoxyd als Träger aufgeschmolzen wird und Kupfer, Blei, Chrom, Mangan und Silber im Atomverhältnis 12:3:3:1:1 enthält. Er kommt in angefeuchtetem Zustand in den Handel, damit sich die Füllung beim ersten Aufheizen im Rohr etwas auflockert. Zur völligen Trocknung und Beladung mit Sauerstoff muß ein frisch gefülltes Rohr 3—4 Stunden im Sauerstoffstrom bei 600—700° ausgeheizt werden.

---

1. Decalinbombe.
2. 45 mm Bleidioxyd.
3. 10 mm Kupferspirale mit Heizdorn.
4. 5 mm loser Asbest.
5. 185 mm Vinosit B.
6. Platinasbest des Sauerstoffreinigers.
7. 25 mm Silberwolle.
8. 10 mm Platinasbest.
9. 10 mm Glaswolle.
10. 50 mm Natronasbest
11. 50 mm Magnesiumperchlorat.
12. Waschflasche mit 50% Kalilauge.

Abb. 4.
Lage des Sauerstoffreinigers und der Rohrfüllung im Apparat.

Der glühende Vinosit B greift Glas weniger an als reines Bleichromat und wirkt auf Kohlenoxyd und Methan sehr viel rascher oxydierend als letzteres, so daß Fehler infolge zu raschen Verbrennens nahezu ausgeschlossen sind, wenn man nur dafür sorgt, daß der Sauerstoffzustrom nicht weit unter das angegebene Maß sinkt.

Wahrscheinlich beruht dies im wesentlichen auf der Bildung von Silber- und Kupfermanganit, Verbindungen, die ja auch in den kohlenoxydfesten Gasmasken eine Rolle spielen. Im übrigen entspricht unsere Rohrfüllung ganz der PREGL'schen, jedoch arbeiten wir ohne Bremspfropfen, Druckregler und MARIOTTE'scher Flasche und wägen (unter Verwendung verschließbarer Absorptionsgefäße nach FLASCHENTRÄGER bei der Mikroanalyse) die Absorptionsgefäße mit Sauerstoff gefüllt.

Eine Rohrfüllung hält mindestens 100 Milli- oder Zentigramm- oder etwa 50 Dezigramm-Bestimmungen halogen-, stickstoff- und schwefelhaltiger Substanzen aus. Nur bei sehr schwefelreichen Substanzen, wie Thioharnstoff, verbraucht sich die Füllung rascher.

Die Absorptionsmittel für H_2O und CO_2 müssen insofern aufeinander abgestimmt sein, als beide annähernd dieselbe Wasserdampftension haben müssen. Diese ist bei $CaCl_2$ und Natronkalk verhältnismäßig hoch, bei P_2O_5, $Mg(ClO_4)_2$ und Natronasbest aber sehr niedrig.

Im Laboratorium von BAXTER[5] wurden für die vorbildlichen Präzisionsanalysen P_2O_5 und Natronasbest, Marke Ascarite, verwandt. Vielfach wird auch wasserfreies Magnesiumperchlorat zur Wasserabsorption empfohlen. Sein Wasserdampfdruck ist ebenfalls praktisch Null, es absorbiert aber wesentlich langsamer als P_2O_5 und ist deshalb viel angenehmer einzufüllen. Zudem hat es den Vorzug, daß es beim Feuchtwerden viel weniger zusammenbackt als letzteres. Die verhältnismäßig geringe Absorptionsgeschwindigkeit birgt aber namentlich bei großen Einwaagen eine Fehlerquelle in sich.

Ich fülle deshalb das H_2O-Gefäß je zur Hälfte mit P_2O_5 und $Mg(ClO_4)_2$, und zwar so, daß die Verbrennungsgase zuerst das Magnesiumperchlorat und dann das Phosphorpentoxyd passieren.

[5] BAXTER und HALE, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 510 (1936); FIESER und JACOBSON, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 943 (1936).

Ersteres wird von Zeit zu Zeit ersetzt, während das letztere erst nach sehr langer Zeit erneuert wird.

Natronasbest ist in Deutschland in sehr verschiedenen Qualitäten im Handel, die sich in der Absorptionsgeschwindigkeit stark unterscheiden.

Da feuchtes CO_2 von allen Präparaten vorzüglich absorbiert wird, bin ich überzeugt, daß der Unterschied auf verschiedenen Wassergehalt[6] zurückzuführen ist. Findet man häufig zu wenig CO_2, so ist eine Prüfung auf unvollständige Absorption durch Zuschalten eines zweiten CO_2-Gefäßes geboten. Schlecht absorbierenden Natronasbest direkt anzufeuchten, ist nicht empfehlenswert. Besser ist es, das Gefäßchen auf der Eintrittseite mit einer 1—2 cm langen Schicht eines Gemisches von gleichen Teilen Natronasbest und Kristallsoda zu füllen. Letztere gibt ihr Kristallwasser langsam und gleichmäßig ab und wirkt so stark beschleunigend auf die Absorption.

Absorptionsgefäße und ihre Wägung.

An gute Absorptionsgefäße sind folgende Anforderungen zu stellen: Ihr Gewicht muß gering und ihre Form glatt sein, damit sie sich leicht abwischen lassen; ferner müssen sie so gebaut sein, daß die Außenluft nur sehr langsam in sie eindringt. Schließlich ist sehr wichtig — bei manchen Konstruktionen wurde das völlig übersehen, auch habe ich in der Literatur keinen diesbezüglichen Hinweis gefunden —, daß der Wärmeaustausch rasch erfolgt. Die Bindung von H_2O und CO_2 sind stark exotherme Prozesse. Beim Verbrennen von 25 mg Naphthalin im Automaten steigt die Temperatur im Natronasbest an der heißesten Stelle auf etwa 60°. — Ich bin deshalb wieder davon abgekommen, spiegelnd vergoldete oder platinierte Absorptionsgefäße zu verwenden. Sie sind zwar vorzüglich gewichtskonstant, aber der Spiegelbelag verzögert den Wärmeaustausch so sehr, daß der Gewinn an Genauigkeit dadurch überkompensiert wird.

Ich verwende für Mikroanalyse Absorptionsgefäße nach Fla-

[6] Die Firma Merck hat auf meine Veranlassung der Frage der Absorptionsgeschwindigkeit bei diesem Präparat besondere Aufmerksamkeit zugewandt und in letzter Zeit einen Natronasbest geliefert, der dem Ascarite durchaus gleichwertig ist.

SCHENTRÄGER mit zwei Hähnen und öffne auf der Waage nur den Hahn, dessen Ansatz nach oben liegt, damit der Sauerstoff, der ja etwas schwerer ist als die Luft, nicht ausfließt.

Bei Zenti- und Dezigrammbestimmungen verwende ich Gefäße mit einem Hahn und einer langen Kapillare (Abb. 5). Die Länge der Kapillare (lichte Weite etwa 0,5 mm) ist ein völlig ausreichender Schutz gegen Diffusionsverluste.

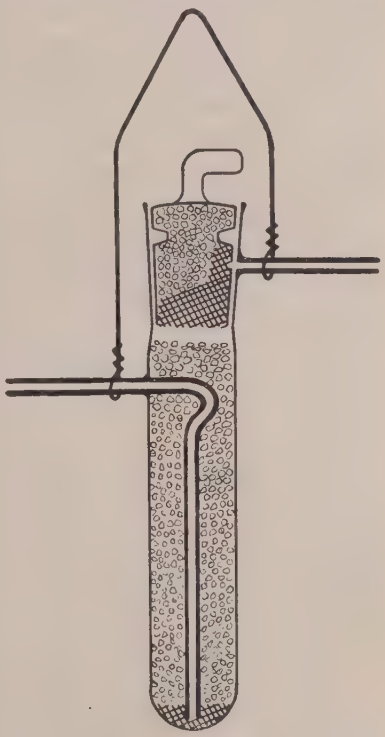


Abb. 5.

Die wichtigste Fehlerquelle, namentlich in kleinen Laboratorien, wo häufig das Wägezimmer nicht nach Norden liegt und außer zum Wägen auch noch zu anderen Zwecken dient, sodaß die Tür häufig geöffnet wird, liegt indessen auf ganz anderem Gebiet. Es sind die Änderungen des scheinbaren Gewichts mit der Temperatur, hervorgerufen durch die Änderung des Luftauftriebs:

Ein gefülltes Mikroabsorptionsgefäß wiege 15 g und habe eine Luftverdrängung von 6,3 ccm. 15 g Blei verdrängen jedoch nur 1,3 ccm (15 g Messinggewichte 1,78 ccm). Tariert man nun das Gefäßchen mit Messinggewichten oder nach PREGL mit Bleischrot in einem leichten Glasfläschchen, so verdrängt das Absorptionsgefäß etwa 4,5 ccm Luft mehr als die Tara. Steigt die Temperatur im Wägezimmer um 1^0, oder fällt der Luftdruck um 2,5 mm, so vermindert sich der Luftauftrieb pro Kubikzentimeter um etwa 4 γ, somit wird in unserm Beispiel das Gefäßchen scheinbar um 0,018 mg schwerer, und die Analyse muß falsch werden. Da rasche Temperatur- und Druckschwankungen im Sommer viel häufiger sind

als im Winter, finden die jedem Mikroanalytiker bekannten sommerlichen Schwierigkeiten so eine einfache Erklärung.

Ich halte deshalb das Tarieren mit Bleischrot für einen groben Fehler [7] und verwende als Gegengewichte stets ein zweites Paar Absorptionsgefäße. Ich fülle sie jedoch, schon um Verwechslungen zu vermeiden, nicht mit Absorptionsmitteln, sondern mit Kaliumnitrat. Bei Verwendung gewichts- und volumengleicher Gegengewichte braucht man auch nicht ängstlich darauf zu achten, die Absorptionsgefäße möglichst klein zu wählen. Große Absorptionsgefäße bedeuten, weil sie seltener gefüllt und gereinigt werden müssen, eine nicht unerhebliche Arbeitsersparnis.

Die Gegengewichte werden während und nach der Analyse stets unmittelbar neben den Absorptionsgefäßen aufbewahrt, damit auch die Fehler durch Oberflächenadsorption möglichst kompensiert werden. Selbstverständlich müssen auch die Gegengewichte mit geöffneten Hähnen gewogen werden, weil sie, wenn kein Druckausgleich stattgefunden hat, mit steigender Temperatur und fallendem Luftdruck scheinbar um 4 γ pro ccm Gasinhalt und Grad schwerer werden.

Ganz ausgesprochen verfehlt ist es auch, wie gelegentlich für Verbrennungen ohne Luftspülung empfohlen wird, ein zweites Paar gefüllter Absorptionsgefäße als Gegengewichte hinter das erste Paar zu schalten und so mit Sauerstoff zu füllen. Der Fehler, der bei Druck- nud Temperaturänderungen dadurch entsteht, daß die Absorptionsgefäße mit Sauerstoff, die Gegengewichte aber mit Luft gefüllt sind, kann auch bei der Mikroanalyse vernachlässigt werden. Er beträgt, da Sauerstoff nur 10% schwerer ist als Luft, nur 10% der Auftriebsänderung, also 0,4 γ pro ccm und Grad. Durch diese Anwendung wird erstens der Strömungswiderstand unnötig erhöht und zweitens verdoppeln sich die Fehler, die auf einer nicht ganz vollständigen CO_2-Adsorption beruhen.

Tatsächlich wird unter den üblichen Versuchsbedingungen das CO_2 nie vollständig absorbiert. Der Verlust wird praktisch dadurch kompensiert, daß die Volumenvermehrung von einem Gramm CO_2 bei der Bildung von Natriumcarbonat-Hydrat aus Natrium-

[7] Ausführlich hat sich mit dieser Fehlerquelle vor kurzem auch R. J. Williams, **C 1936 II**, 2170 befaßt.

hydroxyd und CO_2 nur 0,44 ccm [8] beträgt, während 1 g einer festen organischen Substanz nur selten weniger als 0,66 ccm, meist erheblich mehr Luft verdrängen wird.

Der Luftauftrieb (die Gewichtsverminderung) ist also bei der Substanzeinwaage meist relativ größer als bei der CO_2-Auswaage. Die Wägung in Luft täuscht somit etwas mehr CO_2 vor als tatsächlich absorbiert wurde. Die Größenordnung des Fehlers ist + 0,05% des gefundenen Kohlenstoffgehalts.

Milli- oder Zentigrammverfahren?

Die Mikroanalyse ist selbstverständlich unersetzlich, wenn nur kleinste Substanzmengen zur Verfügung stehen. Darüber hinaus aber hat sie in fast allen großen Laboratorien die alte Makroanalyse verdrängt, weil sie schneller und damit billiger zum Ziel führt, trotz der Umständlichkeit und Mühsal der Mikrowägungen.

Das schnellste und damit billigste Verfahren ist jedoch das zwischen beiden liegende Zentigrammverfahren, weil die modernen Schnellwaagen mit einer Empfindlichkeit von 0,1 mg pro Teilstrich und Gewichtsauflage von außen so wenig temperaturempfindlich sind, daß man unmittelbar nach dem Auflegen von Wägegut und Gegengewicht wägen kann.

Eine automatische Verbrennung dauert 25 Minuten. Die Wägung der Absorptionsgefäße wird unmittelbar anschließend vorgenommen. Natürlich sind die Gefäße dabei noch nicht völlig ausgekühlt. Das verursacht jedoch keinen Fehler, weil die Wägungen jedesmal unter genau gleichen Bedingungen ausgeführt werden.

Ein Laborant kann deshalb ohne jede Übereilung alle 35 Minuten eine C,H-Bestimmung machen. Voraussetzung ist natürlich, daß die 25 Minuten, während der der Automat abläuft, zum Ausschreiben des Protokolls der vorhergehenden und zur Einwaage der folgenden Analyse benutzt werden.

Bei der eigentlichen Mikroanalyse müssen die üblichen Wartezeiten natürlich eingehalten werden, so daß die Analyse entsprechend länger dauert. Immerhin werden auch hier bei jeder Analyse die 25 Minuten, die der Automat unbeaufsichtigt abläuft, praktisch gewonnen.

[8] Baxter und Hale, l. c.

In bezug auf Genauigkeit ist die automatische Elementaranalyse der manuellen durchaus gleichwertig. Im Tübinger Institut wird im allgemeinen am Dienstag und Freitag verbrannt. Alle Verbrennungen werden von einem 15jährigen Spüljungen mit dem Automaten ausgeführt. Dabei wird jedesmal morgens zuerst Acetanilid (30—40 mg Einwaage) verbrannt, um die Apparatur zu kontrollieren und Rohrfüllung und Absorptionsgefäße mit den Verbrennungsgasen ins Gleichgewicht zu bringen.

25 unter diesen besonders ungünstigen Bedingungen ausgeführte Verbrennungen ergaben im Mittel 70,99% C und 6,61% H. Bei einer Versuchsreihe, die zur Entwicklung eines neuartigen Wasseradsorptionsgefäßes systematisch durchgeführt wurde, wurden im Mittel von wiederum 25 Analysen gefunden 71,06% C und 6,706% H, berechnet C 71,07 und H 6,72%. Bei 65% der Analysen bezw. 75% der H-Bestimmungen der zweiten Reihe war die Abweichung von den berechneten Werten kleiner als 0,15%.

Alkalihaltige und extrem schwer verbrennliche Substanzen mischen wir nicht mit Kaliumbichromat, sondern mit „Vinosit C", ein wie Vinosit B silberhaltiges Gemisch verschiedener Chromate und verbrennen im Kupferschiffchen.

Als Beleg für seine „Aufschlußkraft" seien fünf nacheinander ausgeführte Analysen von Wolframcarbid der Firma Volt angeführt. Wegen des sehr geringen C-Gehaltes waren große Einwaagen (200 mg) und ein entsprechend großes Schiffchen nötig. Die Verbrennungen wurden trotzdem mit der normalen Einstellung des Automaten in 25 Minuten durchgeführt.

Berechnet für Wolframcarbid WC ist 6,15% C, gefunden 6,03; 6,26; 6,11; 6,15; 6,09; im Mittel 6,17%.

Notwendig ist natürlich, daß man die Größe der Einwaage nach der Güte der Waage bemißt. Selbst wenn die reproduzierbare Ablesegenauigkeit ± 0,2 Teilstriche beträgt — mehr ist nur unter besonders günstigen Bedingungen erreichbar —, so muß die Einwaage das Fünfhundertfache eines Teilstriches betragen, damit der durch die Unsicherheit der Einwaage bedingte Fehler klein wird gegenüber den eigentlichen Analysenfehlern. Der Einzelfehler beträgt in diesem Fall 0,025, der mittlere Fehler somit 0,032% absolut.

Wird nur auf halbe Teilstriche abgelesen, so beträgt der mittlere Fehler der Einwaage bereits 0,14%, hat somit schon die Größenordnung der Analysenfehler erreicht.

Die Abbildungen wurden in liebenswürdiger Weise von der Herstellerfirma Edmund Bühler, Tübingen, zur Verfügung gestellt.

Zur Ausführung der Mikro-Halogen- und Schwefel-Bestimmung nach Carius.*)

Von

Carl Tiedcke.

Aus dem Laboratory of Microchemistry, New York City.

(Eingelangt am 29. November 1937.)

Wenngleich auch die Pregl'sche Methode mit dem Perlen-, bzw. Spiralenrohr zur Bestimmung von Halogen und Schwefel im allgemeinen zuverlässigere Resultate ergibt, so sollte und kann auf die Bombenrohrmethode von Carius nicht verzichtet werden, denn sie ist, was Einfachheit der Ausführung anbetrifft, sicherlich der Pregl'schen Methode überlegen. So ist die Carius-Methode ja auch zum Allgemeingut der mikroanalytischen Methodik geworden, und besonders die Halogenbestimmungen, nach dieser Methode ausgeführt, geben fast ausnahmslos gute Resultate. Die Schwefelbestimmung ergibt erfahrungsgemäß nicht immer den gewünschten Erfolg, und es sind hierbei bestimmte Bedingungen einzuhalten, um korrekte Resultate zu erhalten.

Im folgenden will ich über meine Erfahrungen mit dem Mikro-Carius berichten und einige methodische Anweisungen mitteilen, die sich in jahrelanger Tätigkeit als praktisch erwiesen haben.

Was die Einwaage der Substanz anbelangt, so bin ich schon seit langem von der Methodik abgegangen, die Pregl für feste Substanzen empfiehlt, d. h. die Substanz in eine beiderseitige offene Kapillare aus Hartglas zu pressen. Die Methodik ist bei manchen Substanzen kaum oder nur schwer durchführbar und andererseits ist sie umständlich. Am einfachsten und zweckmäßigsten geschieht

* Diese Veröffentlichung stellt einen Teil eines Vortrages dar, den Verfasser auf der Herbsttagung (6.—10. Sept. 1937) der American Chemical Society in Rochester, N. Y., gehalten hat.

die Einwaage fester Substanzen in der Weise, wie sie sich beim Mikro-Dumas als praktisch erwiesen hat, d. h. im Wägegläschen mit langem Stiel[1]. An den Wandungen hängengebliebene Substanzpartikelchen können leicht durch die nachfolgende Salpetersäure auf den Grund des Bombenrohres befördert werden. Für die Einwaage von Flüssigkeiten verwende ich nach wie vor die Kapillare aus Hartglas. Es ist übrigens wichtig, darauf hinzuweisen, daß Kapillaren aus gewöhnlichem Glas für diesen Zweck unbrauchbar sind, da sie, wie Versuche gezeigt haben, beim Erhitzen unter Druck in der konzentrierten Salpetersäure zu mineralischen Absonderungen Anlaß geben. Von der Verwendung der von Pregl empfohlenen Feder bin ich, nachdem ich schlechte Erfahrungen mit ihr gemacht habe, abgekommen. Erstens löst sich gelegentlich der Kitt und die Feder fällt in die Flüssigkeit und andererseits bietet die Feder zu wenig Widerstandskraft für ein sachgemäßes und manchmal erforderliches kräftigeres Reiben an den Wandungen des Bombenrohres, bzw. der Eindampfschale. Ich verwende für diesen Zweck eine Gummifahne, wie sie sich in der anorganischen quantitativen Analyse seit langem bewährt hat. An den Wandungen des Bombenrohres manchmal hartnäckig festsitzende Niederschlagspartikelchen lassen sich mit ihr leicht entfernen.

Es ist bekannt, daß man bei der Schwefelbestimmung nach Carius gelegentlich mit Verlusten von Bariumsulfat zu rechnen hat. Diese Verluste entstehen dadurch, daß sich das Bariumsulfat in die Glaswand des Bombenrohres einbrennt und dann mit der Gummifahne kaum zu entfernen ist. Dieser Eigenschaft des Bariumsulfates begegne ich dadurch, daß ich die Bombenrohre in besonderer Weise präpariere. Das Bombenrohr wird mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure beschickt durch Ausziehen einer Kapillare, wie gewöhnlich, zugeschmolzen und dann im Bombenofen drei Stunden bei 300° C erhitzt. Auf diese Weise präpariere ich mehrere Bombenrohre auf einmal. Da ferner viele Versuche gezeigt haben, daß sich das Bariumsulfat fast immer besonders dort an der Glaswand festsetzt, wo die Flüssigkeitsoberfläche an die Gasschicht grenzt, stelle ich den Bombenofen (ich verwende den von Pregl empfohlenen, der sich sehr gut bewährt hat) in

[1] H. Roth erwähnt in seiner Neuauflage des Pregl'schen Buches diese Methodik ebenfalls.

äußerster Schrägstellung auf, dadurch die Oberfläche des Flüssigkeitsspiegels verringernd. Ein Stopfen aus Asbest verhindert das Herausfallen der Bombenrohre aus dem Ofen. In neuerer Zeit ist in Amerika ein Bombenofen für diesen Zweck in Anwendung gekommen, bei dem die Bombenrohre sich in senkrechter Lage befinden und elektrisch beheizt werden. Auf diese Weise wird natürlich die Oberfläche der Flüssigkeit auf ihr Mindestmaß reduziert und vor allen Dingen ist der Flüssigkeitsrückfluß im Bombenrohr ein steter und wesentlich beschleunigter. Das ist wichtig. Denn je mehr die Innenseite des Bombenrohres von Flüssigkeit berieselt wird, desto weniger Gelegenheit bietet sich für das Bariumsulfat, in die Glaswand eingebrannt zu werden.

Beim Öffnen von Bombenrohren, in denen sich nach dem Erhitzen im Bombenofen ein sehr großer Druck entwickelt hat, ereignet es

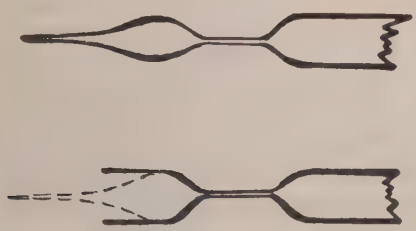


Abb. 1.

sich fast immer, daß mit dem Herausblasen des Überdruckes die Flüssigkeit mit herausgeschleudert wird. In solchen Fällen, wenn es sich also um einen Mikro-Carius handelt, bei dem die Substanz an sich einen hohen Druck verursacht oder wo infolge einer wesentlich größeren Einwaage, bedingt durch einen sehr geringen Gehalt des zu analysierenden Stoffes an Halogen oder Schwefel, ein sehr großer Druck zu erwarten ist, z. B. bei Mineralölen, muß das Bombenrohr in besonderer Weise verschlossen werden. Und zwar geschieht das durch Formung einer Doppelkapillare, in der Art, daß man zunächst die untere Kapillare herstellt und dann etwas höher eine zweite anfügt (siehe Abbildung).

Durch diese Anordnung wird erreicht, daß beim Öffnen der Bombe die Druckentlastung wesentlich langsamer erfolgt und da-

durch ein Herausschleudern der Flüssigkeit unmöglich gemacht wird.

Das Öffnen der Bombenrohre zum Zwecke des Herauslassens der Flüssigkeit geschieht, nachdem man durch Erweichen der Kapillarenspitze den Überdruck herausgelassen hat, durch Anritzen mit dem Glasmesser und Absprengen mit einem heißen Glasstab. Bei geschickter Ausübung, d. h. bei möglichster Schräghaltung der Bombe, wird ein Hineinfallen von eventuellen Glassplitterchen in die Flüssigkeit, die Anlaß für zu hohe Werte geben könnten, absolut vermieden.

Eine mit Luftdruck betätigte Mikro-Nachfüll-bürette.

Von

J. Mika.

(Eingelangt am 22. Dezember 1937.)

Eine fast zehnjährige Erfahrung beweist es, daß die von J. Proszt empfohlene Mikrobürette [1] eine der besten und einfachsten volumetrischen Bürettenkonstruktionen ist, die die Dosierung von Kubikzentimetermengen der Maßflüssigkeit wie die Entnahme von Kubikmillimetern sicher und leicht ermöglicht. Es ist aber bei ihrer Handhabung schwierig, die Bürette mit der Reagenslösung zu füllen. Man kann dies nämlich nur in solcher Weise erreichen, daß man die Flüssigkeit durch die enge Ausflußkapillare aufsaugen läßt. Diese Methode ist unbequem, zeitraubend und in vielen Fällen, beim Gebrauch von alkoholischen Lösungen usw. auch bedenklich. Dieser Umstand veranlaßte den Verfasser, die Bürette nach Muster der bei uns in Ungarn ziemlich verbreiteten Makro-Nachfüllbürette[2] mit einem Vorratsgefäß zu versehen. Die Kombination der beiden Büretten bewährte sich so gut, daß es angemessen erscheint, den Fachkreisen über die Neuerung zu berichten.

[1] Z. analyt. Chem. **73**, 402 (1928).

[2] L. W. Winkler, Z. Unters. Nahr.- u. Genußmittel, **49**, 279 (1925); vergl. auch L. W. Winkler, Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium. (Stuttgart, 1931) S. 44.

Die in Abb. 1 dargestellte Bürette besitzt ein Vorratsgefäß mit einem nützlichen Inhalt von etwa 50 ccm. Ihr Meßrohr hat am zweckmäßigsten ein nützliches Volum von 5 ccm. Eine Büretten-füllung reicht also mindestens zu zehn Titrationen aus. Die Meßkapillare ist mit einer Teilung von Hundertstelkubikzentimeter versehen, damit man die Tausendstelkubikzentimeter abschätzen und so die verbrauchte Menge der Maßflüssigkeit mit einer entsprechenden Genauigkeit bestimmen kann. Um das letztere zu sichern, soll der Abstand zweier aufeinanderfolgenden Marken mindestens 1 mm betragen. Die Nullmarke ist etwa 20 mm entfernt von der Mündung des Meßrohrs. Es ist entschieden abzuraten, das letztere mit weißbelegter Rückwand verfertigen zu lassen. Am zweckmäßigsten wird es aus „Jenaer KPG"-Glasrohr hergestellt, dessen Durchmesser bekanntlich bis auf ± 0,01 mm gleichmäßig ist.

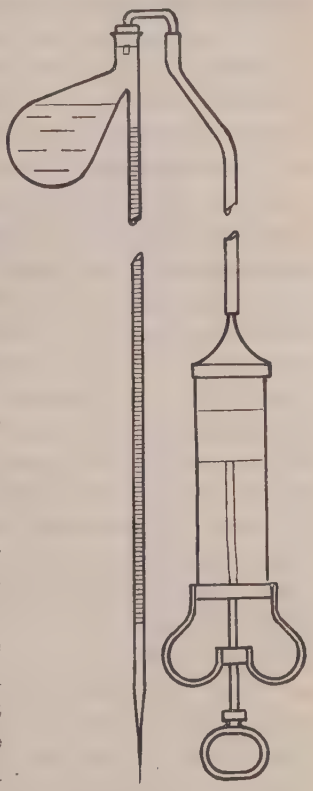


Abb. 1.

Die Ausflußkapillare der Bürette wird selbst aus dem Meßrohr durch Ausziehen bereitet. Sie ist möglichst dickwandig und nur an ihrem Ende ganz verjüngt. Die Bürettenspitze wird so weniger zerbrechlich und ermöglicht dabei kleine Flüssigkeitsmengen, die an ihr haften bleiben, leicht zu dosieren. Man fertigt sie mit einer lichten Weite von 0,1—0,2 mm. Es ist vorteilhaft, wenn die Kapillare einen möglichst großen Widerstand hat. Die Bürette wird nämlich hierdurch gegen die inneren Druckschwankungen unempfindlicher, die Regelung des Maßlösungsausflusses, die Dosierung von kleinen Flüssigkeitsmengen werden erleichtert. Ein zu großer Widerstand hindert aber die Entleerung der Bürette und so die rasche Arbeit. Man beachte aber unbedingt, daß die letztere nicht

auf die Kosten der Genauigkeit geschehe. Um einen Nachflußfehler sicher zu vermeiden, darf die richtige Ausflußkapillare nur eine Geschwindigkeit der Meniskusbewegung von höchstens 2,5 mm/sec. zulassen! Bei der Herstellung der Ausflußkapillare kann man die Unannehmlichkeiten des Probierens nicht vermeiden. Man fertigt die Kapillare länger und verkürzt so weit, bis sie den richtigen Widerstand besitzt. Die Mühe lohnt sich reichlich, weil die bequeme, sichere Handhabung der Bürette weitgehend von der Ausflußkapillare abhängig ist.

Der Ausfluß der Maßflüssigkeit wird in gleicher Weise wie bei der von E. SCHILOW empfohlenen Bürette[3] durch den über der Maßflüssigkeit herrschenden Luftdruck geregelt. Es wird aber anstatt des schwerfälligen Niveauapparats eine handliche Kolbenvorrichtung verwendet. Man benützt am zweckmäßigsten eine medizinische Spritze mit eingeschliffenem Metallkolben. Da das Gesamtvolum der Bürette etwa 65 ccm beträgt, wird eine mit 100 ccm nützlichem Inhalt benötigt. Es ist vorteilhaft, wenn der Stempel der Spritze möglichst leicht verschiebbar und dabei schwer ist. Leichte Kolben sind mit Blei entsprechend zu erschweren. Das geeignete Gesamtgewicht des Stempels beträgt z. B. bei einem Kolbendurchmesser von 4 cm etwa 350 g. Es empfiehlt sich weiters, einige Tropfen Paraffinöl als Dichtung des Kolbens zu benutzen.

Man befestigt die Spritze in senkrechter Stellung an dem Ständer, welcher die Bürette trägt. Die letztere wird oben, knapp unterhalb ihrer Mündung mittels einer Klemme und einer Doppeltmuffe, also verdrehbar eingespannt. Ein dickwandiger, enger Gummischlauch dient zur Verbindung der Spritze mit der Bürette, deren Mündung dabei mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossen wird.

Vor der Titration wird das Vorratsgefäß der Bürette mit der Maßlösung soweit gefüllt, daß ihre Oberfläche bei senkrechter Stellung des Meßrohrs bis zur Mündung desselben reicht, und der Kolben der Spritze in eine solche Lage gebracht, daß er etwa 75 ccm Luft einschließt. Nun wird die Verbindung zwischen der Bürette und Spritze hergestellt. Um das Meßrohr zu füllen, kippt man die Bürette in solcher Weise, daß die Maßlösung die Mündung des

[3] Z. angew. Chem. **39**, 232 und 582 (1926); Z. analyt. Chem. **70**, 23 (1927).

Meßrohrs bedeckt und erzeugt mittels des Kolbens einen Überdruck. Die Luft strömt dabei durch die Ausflußkapillare rasch aus und das Meßrohr wird schnell gefüllt. Man läßt hiernach den Stempel los und bringt die Bürette wieder in senkrechte Stellung. Ist der Kolben leicht beweglich und entsprechend schwer, so tröpfelt die Maßflüssigkeit bei richtigem Widerstand der Bürettenspitze nicht aus.

Die in dem Meßrohr befindliche, überflüssige Titrierlösung wird zuerst etwas über die Nullmarke gedrückt und dann durch Abstreifen der Ausflußkapillare an eine Gefäßwand zum Ausfluß gebracht. Bei der Titration strömt die Maßflüssigkeit in einem Strahle aus der Bürette, wenn man die Luft mit Hilfe der Spritze stark zusammendrückt. Läßt man den Stempel los, so springt der Kolben zurück, und der Ausfluß wird momentan unterbrochen. Um einzelne Tröpfchen zu dosieren, verschiebt man den Kolben etwas hinein, dann gleich wieder hinaus. Dabei tritt eine Flüssigkeitsmenge von 0,008—0,010 ccm aus der Bürette. Die Bruchteile des Tröpfchens bleiben an der Kapillare hängen und können von dort abgestreift werden. Da man die an der Bürettenspitze haftende Maßlösung auch ins Meßrohr zurückziehen kann, ist leicht, beliebige Anteile des Tropfens, auch eine Menge von 0,001 ccm sicher zu dosieren. Bei der Ablesung des Bürettenstandes beachte man aber immer, daß die Ausflußkapillare mit der Maßlösung vollständig gefüllt sei. Eine Wartezeit ist unnötig, wenn die größte Meniskusbewegung den oben angegebenen Wert besitzt.

Um das Meßrohr aufs neue zu füllen, verfährt man am einfachsten so, daß man bei schräger Bürettenstellung die in dem Meßrohr zurückgebliebene Flüssigkeitssäule soweit hinaufzieht, bis die die Flüssigkeiten trennende Luftschicht verschwindet. Ist es aber bedenklich, die Maßlösung mit atmosphärischer Luft in Berührung zu bringen, so preßt man die restliche Reagenslösung einfach aus dem Meßrohr.

Au Prof. Dr. H. WUYTS, à l'occasion de sa 40e année d'activité au Doctorat en Chimie de l'Université de Bruxelles.

LE MICRODOSAGE VOLUMÉTRIQUE DIRECT DES HALOGÈNES DANS LES SUBSTANCES ORGANIQUES.

(METHODE PAR HYDROGÉNATION.)

Par

A. LACOURT.

Université de Bruxelles, Faculté de Sciences, Laboratoire du Prof. Dr. H. WUYTS.

(Eingelangt am 7. Jänner 1938.)

La microanalyse dispose déjà d'un choix de méthodes de dosage des halogènes dans les substances organiques. Les plus générales sont: celle par combustion dans le tube de perles de F. PREGL [1] et la méthode de CARIUS [2]. Toutes deux sont g r a v i m é t r i q u e s. Le chlore et le brome se dosent v o l u m é t r i q u e m e n t par la méthode de K. J. ZACHERL et H. KRAINICK [3], l'iode, par celle de TH. LEIPERT [4].

Ces techniques impliquent une destruction de la matière organique par oxydation (intervention d'oxygène, d'acide nitrique, de chromate d'argent, d'acide sulfurique etc.) et l'emploi de réactifs rigoureusement exempts d'halogène, aussi bien pour la destruction de la matière, que pour la précipitation et autres manipulations: acide nitrique, bisulfite de soude, acide sulfurique, bichromate et nitrate d'argent etc. ....

Du point de vue pratique cette condition est tellement difficile à réaliser, que l'on tient généralement compte dans le résultat d'une valeur à blanc, déterminée dans une expérience préliminaire, faite sans substance, dans des conditions en tous points identiques à l'analyse elle-même.

Tout en étant d'applications très générales, il est des cas où ces méthodes par oxydation conduisent difficilement au but. Le dosage de l'azote par la méthode de KJELDAHL offre à ce point de vue

---

[1] Dosage des halogènes par combustion dans le tube de perles de F. PREGL: „Die quantitative organische Mikroanalyse", F. PREGL, 3e éd., p. 133.

[2] Dosage des halogènes par la méthode de CARIUS: F. EMICH et J. DONAU, Monatshefte **30**, 745 (1909).

[3] H. ZACHERL et H. KRAINICK: Mikrochemie **11**, 61 (1932).

[4] PREGL-Festschrift, p. 216 (1929).

quelques exemples devenus classiques et chacun connait la difficulté du dosage du chlore dans le tétrachlorure de carbone par les méthodes habituelles. Il est notoire que dans ces cas notamment, les méthodes d'analyse par hydrogénation rendent de précieux services.

Une technique très simple due à H. TER MEULEN [5] permet déjà de doser les halogènes semi microanalytiquement par hydrogénation. La matière organique est décomposée dans l'hydrogène chargé d'ammoniaque, l'hydrogénation quantitative est assurée par une lame de nickel chauffée au rouge, l'halogénure d'ammonium auquel on aboutit est converti en halogénure d'argent, puis titré dans le cas du chlore, pesé dans les cas du brome et de l'iode. La transposition microchimique est réalisable à ± 0,2% près [6].

Nous avons cherché à nous dégager de la préoccupation de préparer des réactifs exempts d'halogène ou de l'obligation de déterminer des valeurs à blanc.

Nous sommes arrivée à doser l'halogène organique volumétriquement à l'état d'hydracide en l'hydrogénant sur du chromite de nickel désoxydé maintenu entre 400° et 450°. L'hydracide est titré au fur et à mesure de sa formation.

Les résultats s'obtiennent à ± 0,2% près pour des prises d'échantillon microchimiques (2 à 5 mg) pesées à ± 0,001 mg près.

Choix du Catalyseur.

Les dosages de l'oxygène et des halogènes organiques sous forme d'eau et d'hydracide sont compliqués lorsque des éléments singuliers sont présents. En effet, le cracking hydrogénant, par catalyse, produit à côté de l'eau et des hydracides attendus, de l'oxyde de carbone, de l'anhydride carbonique, de l'ammoniaque, de l'acide sulfhydrique entr'autres. Une solution simple à ces problèmes importants ne semblait pas à notre portée jusqu'en ces derniers temps en utilisant des catalyseurs comme le nickel, le platine ou le nickel thoriné à 10%.

[5] H. TER MEULEN: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, p. 1094 (1923).

[6] A. LACOURT: Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris, t. 203, p. 1367 (1936).

De récentes études sur les catalyseurs ont fait progresser ces questions.

Russell et Fulton ont constaté [7] que le nickel thoriné préparé à partir d'oxyde de nickel renfermant 2% de thorine est un excellent catalyseur d'hydrogénation de l'azote, des halogènes et du soufre et qu'il ne donne pas lieu à formation d'anhydride carbonique. Cette propriété leur a permis de donner au dosage de l'oxygène organique, une forme plus simple.

C'est à J. C. W. Frazer et ses collaborateurs Jackson et P. Goodloe qu'il faut rendre hommage pour avoir étudié le chromite de nickel et découvert qu'il possède des propriété hydrogénantes sélectives des plus intéressantes [8].

Ce catalyseur, tout en assurant l'hydrogénation quantitative des halogènes et de l'oxygène, ne donne pas lieu ni à de l'anhydride carbonique, ni à de l'ammoniaque, de plus il est capable de retenir une certaine quantité de soufre, et son activité hydrogénante est exaltée par la présence de traces de tellure, de sélénium et de soufre. Ces propriétés ont trouvé immédiatement des applications pratiques importantes en analyse organique, notamment dans le dosage de l'oxygène [8 9].

L'halogène des substances organiques halogénées y est retenu par l'oxyde de chrome libre que contient le chromite et il y a de ce fait, formation simultanée d'une quantité d'eau équivalente à la quantité d'halogène présent. Le résultat du dosage de l'oxygène dans ce cas comporte donc à la fois, l'eau attribuable à l'oxygène et celle attribuable à l'action de l'halogène sur l'oxyde de chrome.

Les auteurs américains, on préconisé de désoxyder ce catalyseur en vue de réaliser le dosage simultané gravimétrique de l'oxygène et des halogènes [10].

---

[7] W. W. Russell et J. W. Fulton: Ind. Eng. Chem. Anal. ed. **5**, 384 (1933); W. W. Russell et M. E. Marks: id, **6**, 381 (1934); M. E. Marks: id, **7**, 102 (1935); 8, 453 (1936).

[8] Jackson: Journ. Am. Chem. Soc. **58**, 950 (1936); P. Goodloe et J. C. W. Frazer: Ind. Ing. Chem. Anal. ed. **9**, 223 (1937).

[9] A. Lacourt: Bull. soc. chim. Belg. **46**, 428 (1937).

[10] Ind. Ing. Chem. Anal. ed. **9**, 224 (1937): "... if the catalyst, as prepared with a small excess of chromic oxide, were boiled or leached with several portions of boiling hydrochloric acid, it should no longer react to produce water..."

Le chromite de nickel désoxydé nous intéressait au double point de vue: celui du microdosage volumétrique de l'oxygène, celui du microdosage volumétrique des halogènes. De notre côté nous avons pu désoxyder ce catalyseur au moyen d'acide chlorhydrique gazeux chaud et nous avons pu constater que ce catalyseur ainsi désoxydé a conservé son efficacité et des propriétés hydrogénantes sélectives du catalyseur non désoxydé, c'est à dire que le cracking hydrogénant a lieu sans formation d'ammoniaque ni d'anhydride carbonique, et en provoquant l'hydrogénation quantitative des halogènes.

Préparation du Catalyseur.

Le chromite de nickel résulte de la décomposition thermique de $Ni(CrO_4)\ (NH_4)_2\ (CrO_4),\ 6\ H_2O$:

$$Ni(CrO_4)\ (NH_4)_2\ (CrO_4),\ 6\ H_2O = Ni\ (CrO_2)_2 + N_2 + 10\ H_2O$$

Celle-ci est plus ou moins vive selon le mode de préparation et le degré de dessiccation du sel double point de départ. Afin de préparer un catalyseur toujours égal à lui-même et bien homogène, nous avons procédé comme suit: Le chromate d'ammonium est pulvérisé très finement (31 g.) (P. M. 150,01) et broyé au mortier avec 25 cc d'eau distillée; la solution de 29 g. de nitrate de nickel pur (P. M. = 290,69) (exempt de colbalt) dans 25 cc d'eau distillée, y est ajoutée en remuant la masse continuellement. Les cristaux bruns foncés de $Ni(CrO_4)\ (NH_4)_2\ (CrO_4),\ 6\ H_2O$ apparaissent immédiatement. L'ensemble est transvasé dans un poudrier bouché émeri de 100 cc et mis à la machine à agiter pendant une heure. Après ce temps, les cristaux sont essorés à fond sur filtre de verre, ils sont séchés à l'étuve, à 110° pendant une nuit sans être lavés. On peut toutefois réduire le temps de la dessiccation et décomposer après 2 ou 3 h. de séjour à 110°. Le produit brun foncé sec est broyé au mortier pour en homogénéiser les grains, sans toutefois les réduire en poudre fine, la décomposition donnant alors de la poussière qui se disperse et le rendement en catalyseur devenant de ce fait plus faible.

La décomposition de ce produit se fait en fusant, avec incandescence, boursoufflement de la masse et dispersion de beaucoup de poussière. Nous l'effectuons dans une étuve chauffée au gaz,

que nous amenons entre 200° et 250°. Un gramme environ de produit est placé dans une capsule en porcelaine que l'on introduit dans l'étuve recouverte d'un verre de montre. Si le produit est sec, sa décomposition s'effectue rapidement dans ces conditions; aussitôt qu'elle s'est produite le catalyseur est sorti de l'étuve et l'on procède à la décomposition d'une nouvelle charge de produit.

Lorsque les grains de sel double ne sont pas trop fins, le chromite qui en résulte a l'aspect de feuilles de thé enroulées, il est noir avec quelques points verts. Il est à peu près insoluble dans l'acide chlorhydrique aqueux chaud.

La décomposition thermique du sel double rappelle en tous points celle du chromate d'ammonium, qui a lieu vers 190°, aussi avec incandescence et augmentation considérable de volume. Placé dans une étuve à 200°, le sel double trouve au moment de sa décomposition toujours le même apport de chaleur, sa décomposition est rapide et fournit un excellent catalyseur d'hydrogénation, notamment pour le dosage de l'oxygène par hydrogénation. Il se conserve bien sans précaution spéciale en flacon bouché émeri. Avant de le mettre en réserve nous le pulvérisons encore au mortier pour en réduire la grosseur des grains.

Un catalyseur provenant d'un sel double dont la décomposition a trainé, ou qui a été longuement calciné, a perdu de ses propriétés hydrogénantes.

Telle qu'elle vient d'être décrite, la préparation de ce catalyseur peut durer une matiné (sans comprendre sa dessiccation).

Désoxydation du Catalyseur.

Les proportions dont on part pour préparer le sel double, comportent un léger excès de chromate d'ammonium par rapport aux proportions stoechiométriques. Les liqueurs mères de préparation en renferment donc et comme le sel double n'est pas lavé par suite de sa solubilité dans l'eau, celui-ci contiendra toujours du chromate d'ammonium impureté.

Sa dessiccation à l'étuve à 110° pendant une nuit en décompose une partie, l'expérience montre toutefois qu'il en reste encore.

La décomposition thermique du sel double sera donc accompagnée de celle du chromate d'ammonium impureté, entrainant

comme impureté du chromite, des oxydes de chrome: Cr_2O_3 et CrO_2.

De même que les oxydes obtenus par décomposition thermique du chromate d'ammonium, ceux-ci sont inattaquables par des solutions concentrées d'acide chlorhydrique, même à chaud. Il n'en n'est pas de même lorsqu'ils sont soumis à un courant d'acide chlorhydrique gazeux chaud[11].

Le catalyseur brut soumis à l'action du gaz chlorhydrique sec ou humide vers 70°—80° donne du chlorure de chrome et du chlore. Lorsque le gaz chlorhydrique est desséché on constate simultanément l'apparition d'eau, signe évident d'une désoxydation. La formation de chlore correspond sans doute à l'attaque de CrO_2 par l'acide chlorhydrique gazeux.

Le produit soumis pendant 4 à 5 heures à ce traitement, est repris par 50 cc d'acide chlorhydrique aqueux concentré (et chauffé pendant 2 heures au bain d'eau à reflux) pour enlever les produits salins solubles. Le traitement au gaz chlorhydrique est répété deux, parfois trois fois, pendant 4 ou 5 heures chaque fois. Chaque traitement est suivi de l'épuisement chlorhydrique aqueux chaud.

L'action de l'acide chlorhydrique gazeux ne doit pas être effectuée à température élevée, il semble que dans ces conditions, le catalyseur soit attaqué. On s'en rend compte par la coloration persistante verte intense que prend l'acide chlorhydrique aqueux lors du traitement suivant.

Après chaque traitement chlorhydrique aqueux, le catalyseur est jeté sur filtre de verre, essoré à fond, lavé une fois à l'acide chlorhydrique concentré, à l'alcool, à l'éther et séché à l'étuve à 110°.

L'épuisement est terminé lorsque l'acide chlorhydrique aqueux ne se colore plus que très faiblement après action de l'acide gazeux; le catalyseur est désoxydé, sa préparation est achevée comme il vient d'être dit. Il convient alors parfaitement comme catalyseur d'hydrogénation dans le dosage des halogènes. Il est d'un vert très pur qui rappelle la couleur de l'oxyde de chrome et cette couleur s'accentue lorsqu'il a été chauffé à 450° dans un

[11] Au cours de l'analyse, à 400°—450°, cette action donne en effet lieu à formation d'eau.

courant d'hydrogène. Il est prudent lorsque le catalyseur est mis en service, de l'utiliser d'abord à un dosage d'halogène dans une substance de référence.

Appareils destinés à la Désoxydation du catalyseur: Pour le traitement chlorhydrique gazeux: Il comporte un générateur d'acide chlorhydrique, un laveur desséchant (acide sulfurique), un laveur vide servant de tampon, le tube laboratoire, un flacon de WOULF contenant un peu d'eau, un second flacon de WOULF contenant de la soude à 10%. Pour traiter en une fois le chromite résultant des quantités données plus haut, il convient de prendre un tube pour macroanalyses de 1 m de long, chauffé sur une grille à combustion. Lorsque l'on désoxyde de

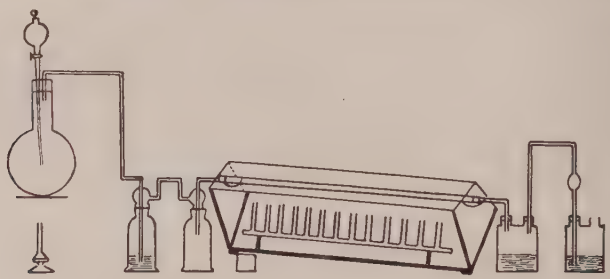


Fig. 1.

plus petites quantités de chromite, le tube et le four de chauffage sont proportionnés à la masse à traiter.

Le générateur d'acide chlorhydrique gazeux est un ballon de 1 litre, muni d'un tube abducteur et d'un entonnoir à robinet permettant l'addition goutte à goutte d'acide sulfurique concentré dans l'acide chlorhydrique concentré aqueux. Le ballon est chauffé sur toile métallique, très modérément (Fig. 1). Le chauffage du four à combustion est réduit de façon à maintenir le catalyseur en dessous de 100°. Celui-ci est placé vers le milieu du tube, entre deux tampons de laine de verre, en ménageant une large rigole pour le passage des gaz, de façon à éviter toute obstruction.

Pour l'épuisement chlorhydrique aqueux: l'appareil comporte un ballon de 250 cc surmonté d'un refrigérant à reflux en rapport avec deux flacons de WOULF destinés à absorber les vapeurs d'acide

chlorhydrique. Le ballon est chauffé au bain d'eau pendant 2 heures en maintenant une légère ébullition de l'acide.

Dans ces deux montages il faut éviter l'emploi de longs caoutchoucs et raccorder les différentes pièces par des tubes de verre se touchant bout à bout. Les joints de caoutchouc sont vaselinés. Le générateur d'acide et le tube laboratoire ainsi que les flacons de WOULF portent des bouchons de liége. Des appareils à joints rodés conviennent particulièrement bien pour ce genre d'opération.

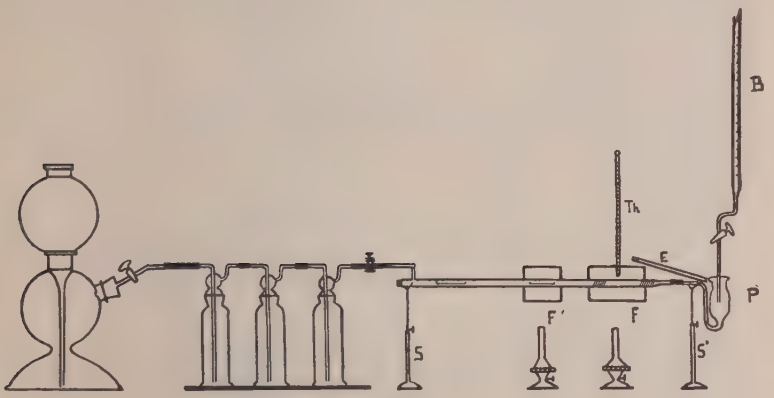


Fig. 2.

Appareil Analytique.

Il comporte, un appareil de KIPP comme générateur d'hydrogène, trois laveurs (permanganate acide, alcalin et sulfate d'argent) le tube analytique, la pipe de titrage. Les raccords sont en caoutchouc préparé pour l'analyse, ils peuvent être souples, toutefois celui raccordant le dernier laveur au tube analytique sera de préférence à parois épaisses, il porte une pince à vis destinée au réglage du courant gazeux (Fig. 2).

Le tube analytique: On choisira de préférence un tube analytique en quartz transparent. Celui-ci doit pouvoir être chauffé au niveau de la surface de cracking au rouge vif; dans ces conditions le quartz ne se déforme pas, ce qui n'est pas le cas pour le pyrex et le suprémax. Nous avons adopté la forme de tube de WEYGAND qui permet l'introduction de la nacelle avec la substance pendant que le tube analytique se trouve chauffé au rouge

vif et que continue à passer le courant d'hydrogène. Ses dimensions sont 50 cm de long et 1 cm de diamètre extérieur.

Tout près de son extrémité (près du bec) entre 2 tampons de laine de verre décarbonatée, on dispose une trainée de catalyseur désoxydé sur une longueur de 4 à 5 cm. En avant de celui-ci se trouve une nacelle de porcelaine de 5 cm de long contenant une minime quantité du même catalyseur servant de surface de cracking et que l'on maintient au rouge. Celle-ci est placée de façon à ménager entre les deux catalyseurs, un espace non chauffé de quelques centimètres.

Les annexes antérieures constituées par les trois laveurs sont maintenues sur une planchette en bois au moyen de pitons à vis ou de blocs de bois. La dessiccation de l'hydrogène n'est pas nécessaire.

Récipient de titrage: L'hydracide formé est titré au fur et à mesure de son apparition dans un petit récipient en forme de pipe en usage dans les analyses par hydrogénation d'après TER MEULEN (Fig. 2).

D'une capacité de 30 à 40 cc il sera de préférence en verre d'Iéna. Sa partie supérieure est munie d'un col permettant d'y adapter un bouchon et de titrer éventuellement à l'abri de l'air. Le „tuyau" de la pipe est réduit au même diamètre que celui du capillaire du tube analytique. Leurs sections sont parfaitement planes de façon à pouvoir les raccorder verre contre verre, au moyen d'un caoutchouc à paroi épaisse. Dans ces conditions il n'est pas à craindre que de l'hydracide soit retenu dans le caoutchouc. Pour éviter tout accident on peut aussi adapter la pipe au tube analytique à l'aide d'un rodage en maintenant les deux pièces au moyen de ressorts d'acier. Ce dernier dispositif n'est pas indispensable (Fig. 3).

Moyens de chauffage: Le catalyseur est maintenu à 400°—450° dans un four électrique étalonné, facile à construire soi-même, ou bien dans un four d'aluminium du même type que ceux préconisés par M. ter MEULEN pour le dosage de l'azote[12] (12 × 4 × 4 cm) (F, Fig. 2). La surface de cracking constituée par du chromite pur est maintenue au rouge vif. Un four électrique

[12] H. TER MEULEN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas (1934), 118.

peut aussi servir dans ce but. Nous avons utilisé un four fait d'une brique de diatomite (F', Fig. 2) qui constitue un excellent récupérateur de chaleur et permet d'atteindre les températures les plus élevées en quelques minutes avec un seul BUNSEN. Cette matière a déjà été signalée par M. ter MEULEN et employée par lui [13] pour les fours du dosage du soufre par hydrogénation. Ces briques se scient facilement aux dimensions désirées, les trous nécessaires à l'accès et au départ des gaz de chauffage se font au perce bouchon et à la lime.

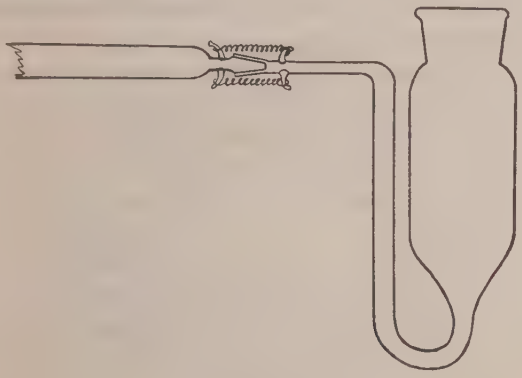


Fig. 3.

La facilité avec laquelle cette matière se travaille permet de l'utiliser dans bien des cas au laboratoire, et nous croyons rendre service en indiquant la façon de s'y prendre pour construire soi-même ce four en diatomite [14] nécessaire au dosage des halogènes:

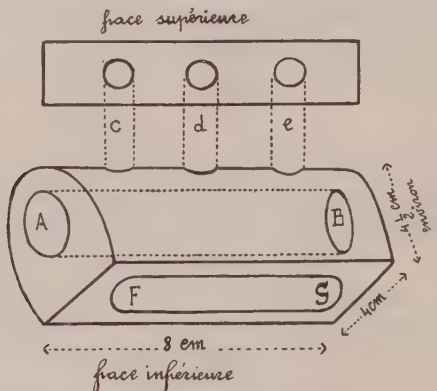
On scie un prisme de 4 cm × 4½ cm × 8 cm. Dans sa base (4 cm × 4½ cm) et perpendiculairement à celle-ci on enfonce un perce bouchon d'environ 2 cm de diamètre et l'on perce ainsi le prisme de part en part. Pour assurer la stabilité ultérieure du four il est souhaitable de creuser non pas au centre de la face, mais au tiers supérieur de la hauteur. Le perce bouchon est enfoncé très lentement de façon à éviter que la pierre ne s'effrite (surtout vers la fin), et en évacuant la poudre au fur et à mesure (Fig. IV). Quand on a réussi à creuser AB, on perce les canaux c, d, e perpendiculairement à AB et au dessus de AB. Un perce bouchon de 5 à 6 mm de diamètre sert dans ce but, et l'opération s'effectue tout en laissant en place dans AB, le perce bouchon de gros diamètre.

[13] H. ter MEULEN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas (1934), 119: VAN DEN BERG: Chem. Weekblad (1934), 24.

[14] Les briques de diatomite s'achètent chez les fabricants d'appareils de chauffage électrique, où elles sont utilisées comme matière réfractaire.

Dans la face inférieure (8 cm × 4 cm), sans retirer le perce bouchon de AB, on perce deux canaux que l'on agrandit ensuite à la lime jusqu'à constituer la cavité FG. Le perce bouchon est alors retiré de AB et les angles et les faces sont rendues plus nettes à la lime. Pour augmenter la stabilité du petit four on peut encore le réduire et l'arrondir à la lime dans la partie supérieure. Un seul bunsen suffit pour atteindre et maintenir le rouge vif au moyen de ce four.

La stabilisation de l'appareil est facile. Le four en aluminium destiné au chauffage du catalyseur est monté sur 4 pieds, ou déposé sur un trépied ou sur un anneau fixé à un support droit ordinaire. Quand le tube analytique est introduit



FOUR EN DIATOMITE

Fig. 4.

dans ce four il est déjà bien maintenu et ne peut glisser que dans le sens horizontal. Pour le fixer, on le maintient dans une pince, placée près du capillaire latéral.

Lorsque le tube analytique est garni et raccordé à l'appareil, on y glisse l'enroulement en grosse toile métallique, le four en diatomite qui n'a pas besoin de soutien puis le four en aluminium que l'on met en place selon son choix.

La pipe a aussi besoin d'un soutien lorsqu'elle est raccordée au caoutchouc. On construit facilement pour celle-ci un support élastique en forme de potence, en fil de cuivre de 3 mm de diamètre, recouvert de caoutchouc et que l'on attache par une soudure ou de la cire Golaz dans une noix à un support vertical. Ce

soutien peut ainsi être mis plus ou moins haut selon les besoins, il est passé sous le coude du „tuyau" de la pipe.

Le bouchon: L'orifice du tube analytique était bouché au liège, ceci ne nous a pas donné de difficulté. Toutefois nous examinerons encore de près cette question.

Maintien de l'appareil en bon ordre de marche: Un appareil en ordre de marche est maintenu sous pression d'hydrogène entre deux analyses ou pendant les interruptions de travail. Il suffit de boucher au caoutchouc le bec du tube analytique. Lorsqu'un tube analytique a servi pendant un certain temps, sa surface intérieure se couvre d'un dépôt de charbon. Bien que le catalyseur soit très robuste, nous ne préconisons pas de débarrasser le tube de ce charbon, par calcination dans un courant d'air. Nous utilisons un tampon d'ouate fixé à un fil de cuivre et imbibé de benzène et d'acétone avec lequel nous ramonons l'intérieur du tube. On se débarrasse de la majeure partie des solvants en passant avec un tampon sec, et faisant passer ensuite un courant un peu vif d'hydrogène. Ce nettoyage devient nécessaire lorsque la paroi du tube est trop chargée, ce qui arrive plus ou moins fréquemment selon la nature des substances analysées. Lorsque le nettoyage aux solvants ne réussit pas bien, il vaut mieux mettre le catalyseur à l'abri dans une atmosphère d'hydrogène et calciner le tube vide au rouge dans un courant d'air. De notre expérience il semble bien ressortir que le catalyseur puisse servir un très grand nombre de fois. Seule la surface de cracking s'altère plus rapidement et se recouvre de carbone. Il est facile de remplacer la nacelle qui la contient, par exemple au début de chaque journée de travail ou tous les deux jours quand on travaille en série.

Lorsque l'appareil de Kipp est épuisé, on le remplace par un autre et cette opération se fait sans danger, même en cours d'analyse, à condition que l'on se soit assuré que le Kipp entrant en service est bien purgé d'air.

Pour installer l'appareil de façon permanente il faut pouvoir disposer d'au moins 1 m, 20 de table. Lorsque l'on ne dispose pas de cet espace, l'appareil peut être monté temporairement sur une table de travail non réservée à l'analyse. Quand ces dosages sont terminés, le tube analytique est refroidi dans l'hydrogène, ses orifices sont bien obturés au caoutchouc et le tube est mis de

côté jusqu'aux prochains dosages d'halogènes. Si le laboratoire est équipé au point de vue des dosages par hydrogénation, on peut se servir de l'emplacement et des annexes antérieures destinés au dosage de l'azote par hydrogénation. On gagne beaucoup de temps à conserver ces installations montées en permanence au laboratoire, étant données les nombreuses occasions de doser chacun de ces éléments.

Préparation à l'analyse.

Toutes les pièces, en y comprenant le tube analytique en quartz et la pipe sont lavées à l'acide chlorhydrique dilué, à l'eau à l'alcool et séchées à l'étuve à 110°.

Le Kipp est chargé et purgé d'air, les trois laveurs sont garnis de leurs solutions, raccordés l'un à l'autre et au Kipp et fixés sur leur planchette commune. Pour éviter qu'en cours d'analyse les bouchons des laveurs ne sautent sous la pression, on les fixe au moyen de lut de KRONIG. Le tube analytique est garni [15] comme il a été dit plus haut, les fours et l'enroulement de tule métallique y sont glissés et mis en place de façon que le bec du tube analytique dépasse du four destiné au chauffage du catalyseur.

L'air est expulsé de l'appareil et l'on s'assure qu'il en est bien ainsi en faisant barboter le gaz sortant dans de la savonnée et enflammant les bulles. On se sert pour cette opération d'un caoutchouc s'adaptant bien au bec du tube analytique et terminé par un tube effilé.

Lorsque le gaz sortant est de l'hydrogène pur, on porte le four catalytique à 450°, la surface de platine au rouge, on adapte la pipe de titrage sèche, au moyen d'un caoutchouc épais, en veillant au bon contact des parois. Pendant que passe l'hydrogène (à la vitesse de 2 bulles par seconde, soit env. 25 cc par minute) on y verse une goutte d'eau, puis une goutte de méthylorange et observe la réaction. L'appareil est prêt à fonctionner lorsque l'hydrogène ne transporte plus d'acide dans la pipe. Ce stade est atteint très rapidement, après avoir porté le tube au rouge sur toute sa longueur. Des cavaliers en carton d'amiante placés sur le tube analytique contre la paroi des fours localisent le chauffage; un cavalier placé sur le bec protège le joint de caoutchouc de la

[15] C'est à dire, le catalyseur placé entre tampons de laine de verre convenablement et la nacelle contenant la matière de combustion y ayant été introduite.

surchauffe, un écran placé entre le four et la pipe protège la burette du rayonnement du four.

Les solides sont pesés en nacelle de platine ou de porcelaine, les liquides en ampoules de verre dur dont on brise la pointe au moment de l'introduction. Ces dernières sont introduites dans une nacelle en porcelaine. Lorsque des produits très volatils sont analysés, il est bon de refroidir la partie du tube analytique voisine de la nacelle par un enroulement d'ouate mouillée ou par de la glace.

Le dosage étant réalisable micro et semi microanalytiquement, la pesée de la substance se fait en conséquence, soit à 0,001 mg soit à 0,1 mg près.

Les microburettes graduées en 0,01 de cc sont employées dans tous les cas.

Les solutions titrées nécessaires sont la soude ou le borate de soude, l'acide chlorhydrique pour titrer l'excès d'alcali en retour. Les titres de ces solutions dépendent de la nature de l'halogène à doser et de l'échelle à laquelle se fait le dosage. On titre au méthylorange ou au méthylrouge.

Le dosage microanalytique se fait dans les meilleures conditions pour le chlore au moyen d'une solution alcaline n/50; pour le brome et l'iode il est préférable d'employer une solution alcaline n/100 de façon à atteindre une précision du même ordre.

Technique de l'Analyse.

Pendant que l'on vérifie la neutralité de l'appareil et porte les fours à température on pèse la substance. Dans cette vérification il est important que la pipe soit bien sèche et de n'y introduire l'eau et le colorant que lorsqu'elle est adaptée et que le courant gazeux y passe. Sans cette précaution, de l'acide peut rester fixer dans le haut du „tuyau" et échapper au colorant: en versant l'eau dans la pipe avant de la raccorder, il y reste au dessus du ménisque, une région humide, capable de retenir de l'acide et qui ne sera jamais baignée par le colorant en cours d'analyse. C'est là une source d'erreurs — ou tout au moins un empêchement à l'appréciation de la fin de l'analyse — que l'on évite facilement.

Le courant gazeux est réglé à la vitesse de 2 bulles par seconde. Lorsque l'appareil est en ordre de marche, le bouchon terminal est

enlevé, la nacelle contenant la substance est introduite et mise en place au moyen d'une tige de verre. Le tube est bouché à nouveau. On ménage entre le four de cracking et la substance environ 10 cm, dans le cas de substances volatiles on laisse encore un espace plus grand, et l'on entoure d'ouate mouillée la région du tube occupée par la substance (on refroidit éventuellement à la glace).

Le chauffage de la substance se fait au moyen d'un bunsen mobile et l'on transmet et dose la chaleur par l'intermédiaire d'un enroulement en grosse toile métallique. Cet enroulement est placé au début en arrière de la nacelle à substance et chauffé au rouge le plus loin possible de la substance. On avance petit à petit, l'enroulement et le bunsen, sans rien modifier à la flamme et en suivant la réaction dans la pipe. Le dégagement d'acide doit se faire régulièrement si le chauffage est bien conduit [16] et l'on suit le virage en maintenant le milieu toujours l é g è r e m e n t alcalin. Lorsque toute la partie antérieure du tube a été chauffée, on se sert du four de diatomite pour porter au rouge, la partie du tube jusqu'au four catalytique, puis on ramène le four de diatomite vers l'arrière et porte au rouge le tube analytique sur toute sa longueur. Ce chauffage doit être répétée aussi longtemps que de l'acide apparait encore dans la pipe. Souvent le charbon que laisse la substance après décomposition, cède de l'acide lorsqu'il est réchauffé. Lorsqu'il n'apparait plus d'acide dans la pipe, on la détache et arrose d'un jet d'eau distillée l'intérieur du „tuyau". Lorsque ce rinçage rend acide le contenu de la pipe, on rétablit l'alcalinité, et titre l'excès d'alcali au moyen d'acide chlorhydrique titré.

Le tableau des résultats mentionne la durée des analyses et nous donnons ici la limite des quantités de Cl, Br, et I dosables par titrage avec des solutions de titre variant du 20e au 100e normal:

	Chlore	Brome	Iode
0,002 cc d'alcali n/20 correspondent à	0,00354 mg	0,0080 mg	0.0127 mg
0,002 cc d'alcali n/50 correspondent à	0,0014 mg	0,0032 mg	0.0051 mg
0,002 cc d'alcali n/100 correspondent à	0,0007 mg	0,0016 mg	0,0025 mg

[16] On peut se servir d'un petit bloc en aluminium (6 × 4 × 4 cm) chauffé au Bunsen pour décomposer la substance. Les indications du thermomètre de ce bloc sont intéressantes à noter et varient d'une substance à l'autre comme dans le cas du dosage de l'azote par hydrogénation.

Résultats.

Chlore.

Substance	poids en mg	cc d'alcali n/50	% d'halogène trouvé	% d'halogène calculé	Ecart %	durée de l'analyse
Tétrachlorure de carbone:						
CCl_4	2,163	2,814	92,25	92,22	+ 0,03	5′
	3,905	5,078	92,22	92,22	0	10′
	3,950	5,138	92,24	92,22	+ 0,02	7′
Hexachloréthane:						
C_2Cl_6	4,190	5,340	89,92	89,88	+ 0,04	4′
	2,718	3,447	89,94	89,88	+ 0,06	5′
	3,815	4,949	89,90	89,88	+ 0,02	7′
Chloroforme acétone:						
$(CH_3)_2COHCCl_3$	3,905	3,300	59,93	59,96	— 0,03	6′
Isopral: $CCl_3CHOH\,CH_3$	2,995	2,751	65,14	65,10	+ 0,04	10′
Acide chlorobenzoique:						
$C_6H_4ClCOOH$	4,424	1,415	22,68	22,67	+ 0,01	10′
Chlorocamphre: $C_{10}H_{15}ClO$	3,539	0,949	19,02	19,01	+ 0,01	15′
Chlorure de cinnamoyle:						
C_8H_7COCl	3,372	1,013	21,31	21,30	+ 0,01	7′
	5,512	1,657	21,32	21,30	+0,02	12′
	7,300	2,193	21,30	21,30	0	22′
Chlorure de p.toluène sulfonyle: $C_7H_7\,SO_2\,Cl$	3,873	1,017	18,62	18,60	+ 0,02	12′
Cloracétamide:						
$CH_2Cl\,CO\,NH_2$	7,334	3,923	37,93	37,92	+ 0,01	15′
	2,332	1,573	37,94	37,92	+ 0,02	10′
Chlorhydrate d'aniline:						
$C_6H_5NH_2\,.\,HCl$	3,710	1,429	27,32	27,38	— 0,06	7′

Brome.

Pentabromotoluène:						
$C_6Br_5CH_3$	2,751	1,458	84,62	84,55	+ 0,07	16′
Tribromophénol:						
$C_6H_2Br_3OH$	3,551	1,613	72,56	72,50	+ 0,06	17′
Alcool tribromoéthylique:						
CBr_3CH_2OH	3,297	1,750	84,84	84,80	+ 0,04	10′
Acide bromobenzoique:						
$C_6H_4BrCOOH$	3,789	0,943	39,79	39,78	+ 0,01	15′
Bromocamphre:						
$C_{10}H_{15}BrO$	4,713	1,021	34,63	34,60	+ 0,03	18′

Iode.

Iodoforme:						
$CH\,I_3$	2,953	1,151	98,95	98,97	— 0,02	5′
Iodocamphre:						
$C_{10}H_{15}IO$	4,952	0,891	45,67	45,65	+ 0,02	12′

Des substances halogénées renfermant en outre du Carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et du soufre ont été essayées.

Les résultats montrent que le chromite de nickel désoxydé permet de doser l'halogène organique à l'état d'hydracide avec une précision et une reproductibilité suffisantes et très simplement. Nous attirons surtout l'attention sur la rapidité avec laquelle se font ces dosages, et sur le fait qu'ils ne comportent aucune valeur à blanc.

Les substances à la fois halogénées et azotées se comportent toutefois un peu différemment. Certaines, comme la chloracétamide et le chlorhydrate d'aniline se laissent doser normalement. D'autres, comme la bromacétanilide, le bromonitrobenzène, le chlorodinitrobenzène etc. donnent de cette manière des résultats en acide, déficitaires ou nuls.

On observe dans ces cas la sublimation d'halogénure d'ammonium, que l'on peut même recueillir. C'est là une chose assez surprenante si l'on songe que ce catalyseur dans les conditions où l'on opère, ne provoque pas du tout l'hydrogénation de l'azote et que l'on a évité tout ce qui était susceptible de catalyser la formation d'ammoniaque; la surface de cracking et la substances à analyser sont placées dans des nacelles en porcelaine dans ce but.

Lorsque l'on soumet une substance halogénée azotée aux conditions opératoires décrites plus haut et que l'on interpose entre celle-ci et la surface de cracking une nacelle en porcelaine contenant de la chaux vive, tout l'halogène est retenu dans la chaux et il ne passe pas dans la pipe, la moindre trace d'alcali (phénolphtaléine ou méthylorange).

Cette expérience nous a démontré que l'halogénure d'ammonium se forme en avant de la surface de cracking, vraisemblablement au niveau de la nacelle à substance.

Nous avons réussi à enrayer cette formation de sel d'ammonium en mélangeant intimement la substance, avec du chromite de nickel, que nous avons désoxydé et ensuite débarrassé d'acide chlorhydrique, par chauffage à 400° dans l'hydrogène.

En procédant ainsi, des résultats d'analyse satisfaisants ont été obtenus dans le cas de la bromacétanilide et celui du bromonitrobenzène, deux substances dans lesquelles l'halogène n'était

précédemment pas dosable par ce procédé.

Les expériences seront étendues à un plus grand nombre de substances de façon à mettre la méthode à l'épreuve.

Résumé.

Le chromite de nickel désoxydé, maintenu à 400°—450° est un catalyseur d'hydrogénation permettant le dosage volumétrique direct des halogènes (Cl, Br, I) dans le substances organiques. Les hydracides formés sont titrés par la soude ou le borate de soude en présence de méthylorange ou de méthylrouge. Les résultats s'obtiennent à ± 0.2% près. La méthode pour les substances non azotées est rapide, elle ne nécessite pas d'essai à blanc ni l'intervention de réactifs exempts d'halogène. L'halogène d'une substance organique est dosable par ce procédé en quelques minutes sans difficulté dans une prise d'échantillon microchimique de 2 à 5 mg et même moins, pesée à ± 0,001 mg près.

La technique est quelque peu modifiée lorsque de l'azote est présent, les expériences dans ce cas doivent encore être étendues, mais les résultats actuels font prévoir que la méthode est susceptible d'application générale.

Kristallfällungen einfacher und komplexer Azide.

Von

L. Rosenthaler

Bern

(Eingelangt am 24. Januar 1938.)

Zu der unter obigem Titel von mir erschienenen Mitteilung [1] werde ich von Herrn Univ.-Dozent Dr. Radim Uzel (Praha) darauf aufmerksam gemacht, daß er die darin beschriebenen einfachen Azide schon früher beschrieben hat [2]. Ich bitte deshalb, diesen Teil meiner Mitteilung lediglich als Bestätigung der Beobachtungen des Herrn Dr. Uzel zu betrachten.

[1] Mikrochemie **23**, 194 (1937).

[2] Coll. trav. chim. de Tchécoslovaquie 1930, p. 300.

AUSBILDUNG FÜR MIKROCHEMISCHE ARBEITEN

An nachstehenden Hochschulen besteht unter der Leitung von Professoren, Dozenten und Assistenten die Möglichkeit eines Unterrichtes, bezw. einer Information für mikrochemische Spezialgebiete.

ÖSTERREICH:

GRAZ:

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.

Prof. Dr. H. LIEB im Vereine mit Dr. M. K. ZACHERL: *Mikrochemisches Praktikum unter besonderer Berücksichtigung der quantitativen organischen Mikroanalyse nach Pregl.* Lab.-Taxe 40 Schilling. 2—3mal jährlich.

Institut für pharmazeutische Chemie der Universität.

Prof. Dr. A. ZINKE: *Mikrochemische Kurse* (in den Osterferien und im Monat September auch *Ferialkurse*).

Institut für anorganische und physikalische Chemie an der Technischen Hochschule in Graz (ehemals Institut Hofrat Prof. Dr. F. EMICH).

Prof. Dr. A. DADIEU zusammen mit Ing. O. KERMAUNER: *Qualitative anorganische Mikroanalyse.* 14-tägig, alljährlich zu Ende des Sommersemesters.

Institut für biochemische Technologie an der Technischen Hochschule in Graz.

Prof. Dr. F. FUHRMANN im Verein mit Prof. Dr. G. GORBACH und Dozenten Dr. J. DONAU: *1. Kurs über quantitative anorganisch-mikrochemische Analyse; 2. Kurse über die wichtigsten biochemischen Mikromethoden.*

INNSBRUCK:

Pharmakognostisches Institut der Universität.

Prof. Dr. L. KOFLER, Prof. Dr. R. FISCHER, Dr. A. KOFLER: *Mikroskopisch-mikrochemische Methoden.*

WIEN:

Institut für medizinische Chemie der Universität.

Privatdozent Dr. A. FRIEDRICH: *Sämtliche Methoden der quantitativen organischen Mikroanalyse.*

Pharmakognostisches Institut der Universität.

Prof. Dr. A. MAYRHOFER: *Mikrochemie der Gifte.*

Privatdozent Dr. L. FUCHS und Privatdozent Dr. O. DAFERT: *Arzneimitteluntersuchung.*

II. Chemisches Universitätsinstitut.

Prof. Dr. F. FEIGL: *Anorg. und organische Tüpfelanalyse.*

Analytisches Universitätslaboratorium (Prof. A. Franke). Dr. FRIEDRICH HECHT: *Kurse über anorganische quantitative Mikroanalyse (vorwiegend Gewichtsanalyse, auch von Legierungen und Mineralien):*

a) für Studierende als einmal wöchentlich ganztägiges Praktikum (nur gegen

Nachweis der entsprechenden Vorbildung und vorhergehende Anmeldung beim Institutsvorstand);

b) Einführungs- und Fortbildungskurse; Umfang und Bedingungen nach persönlicher Übereinkunft. Anmeldungen wie oben.

Institut für anorganische und chemische Technologie der Technischen Hochschule.

Privatdozent Dr. techn. Ing. M. NIESSNER: *Mikrochemische Metalluntersuchungen.*

Hochschule für Welthandel.

Privatdozent Dr. E. GRÜNSTEIDL: *Mikromethodik der Warenprüfung einschließlich der Fluoreszenzanalyse und Fluoreszenzmikroskopie.* Wien, XIX., Greinergasse 41, II/9.

DEUTSCHES REICH:

BERLIN:

Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Dozent Dr. E. SCHRÖER: *Mikromethoden der Chemie*, 1st. — *Übungen dazu*, 5st.

LEIPZIG:

Chemisches Laboratorium der Universität.

Prof. Dr. C. WEYGAND und Dr. HENNIG: *Organisch-mikrochemisches Praktikum.* Wöchentlich 4 Stunden. Nichtstudenten können gleichfalls solche Kurse mitnehmen, nach Anmeldung eventuell in einem mehrwöchigen ganztägigen Ferienpraktikum.

ITALIEN:

BOLOGNA:

Istituto di Chimica Generale della R. Università. Vorstand: Prof. Dr. M. BETTI. Privatdozent Dr. P. PRATESI: *Quantitative organische Mikroanalyse nach Pregl. — Untersuchungen auf dem Gebiete der Makro- und Mikrokolorimetrie.* (Der auch praktische Unterrichtsmöglichkeit bietende Kurs wird als einmonatiger Ferialkurs in den Osterferien oder vom 15. September bis 15. Oktober abgehalten.)

POLEN:

KRAKÓW (KRAKAU):

Jagellonische Universität.

Privatdozent Dr. techn. A. BOLLAND: *Mikrochemische Analyse.*

SCHWEIZ:

BERN:

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.

Prof. Dr. L. ROSENTHALER: *Mikrochemische Übungen zur pharmazeutischen und gerichtlichen Analyse.* Wöchentlich 2 Stunden.

TSCHECHOSLOWAKEI:

BRNO (BRÜNN):

Analytisches Institut der naturwissenschaftlichen Fakultät der Masaryk-Universität.

Prof. Dr. J. V. DUBSKÝ und Privatdozent Dr. A. OKÁC: *Vorlesungen über die Anwendung organischer Reagenzien in der Makro- und Mikro-Ana-*

lyse; Tüpfelanalyse; Mikroelektro- und Mikrogas-Analyse. Einzelne Methoden der qualitativen und quantitativen anorganischen und organischen Mikroanalyse.

PRAHA (PRAG):

Chemisches Laboratorium der Deutschen Universität.

Privatdozent Dr. K. HELLER: *Anorganisches mikrochemisches Praktikum.*
Privatdozent Dr. H. RAUDNITZ: *Organische Mikroanalyse.*

Medizinisch-chemisches Institut der Deutschen Universität.

Prof. Dr. Z. STARY: *Biologische und medizinisch-chemische Mikromethoden.*

Mineralogisches Institut der Karls-Universität.

Privatdozent Dr. R. NOVÁČEK: *Mikrochemische Methoden in Mineralogie.* Außerdem stetige Möglichkeit für spezielle Arbeiten in der qualitativen und quantitativen mineralogischen Mikrochemie.

Institut für medizinische Chemie der Karls-Universität.

Privatdozent Dr. A. F. RICHTER: *Mikroanalyse (Asche)*, 1st. Vorlesung.

Institut für analytische Chemie der Karls-Universität, Praha II, Preslova 1.

Privatdozent Dr. R. UZEL: *Mikrochemische Analyse.* 1. Sem.: *Qualitative Analyse*, 2st. — 2. Sem.: *Quantitative Analyse*, 2st.

NEUSEELAND:

DUNEDIN:

Microchemical Bureau.

TH. A. THOMSON, Director: *Tüpfelanalyse and Inorganic Microchemistry.*
E. M. THOMSON, B. A., B. Sc., B. H. Sc.: *Biochemistry.*

LIST OF COURSES IN MICROCHEMISTRY AND CHEMICAL MICROSCOPY GIVEN IN THE UNITED STATES OF AMERICA.

The list has been supplied through the courtesy of the **Microchemical Section** of the **American Chemical Society.** The following universities and colleges have submitted information concerning these courses:

NORTH ATLANTIC:

BUFFALO, NEW YORK.

University of Buffalo, Department of Chemistry.

Elementary Microanalysis (qualitative and quantitative inorganic and organic microanalysis), C. MERRILL BROWN, 8 hours, 1 term, undergraduate, graduate and extension.

CAMBRIDGE, MASSACHUSETTS.

Massachusetts Institute of Technology, Department of Chemistry.

Quantitative Organic Analysis (semi-micro), ROBERT T. ARMSTRONG 4 hours, 1 term, graduate and undergraduate.

ITHACA, NEW YORK.

Cornell University, Department of Chemistry.

Introductory Chemical Microscopy, C. W. MASON, 6 hours, 1 term,

graduate, undergraduate, extension in Summer.

Special Methods in Chemical Microscopy, C. W. Mason, 5 hours, 1 term, graduate and undergraduate.

Microscopic Qualitative Analysis (Inorganic), C. W. Mason, 5 to 8 hours, 1 term, graduate, undergraduate, extension in Summer.

Microscopic Methods in Organic Chemistry, C. W. Mason, 5 hours, 1 term, graduate, undergraduate.

Quantitative Microanalysis (organic and inorganic), M. L. Nichols, graduate, undergraduate, extension in Summer.

KINGSTON, RHODE ISLAND.

Rhode Island State College, Department of Agricultural and Biological Chemistry.

Plant Microchemistry, Basil E. Gilbert, 5 hours, 1 term, graduate, undergraduate.

NEW BRUNSWICK, NEW JERSEY.

Rutgers University, Department of Ceramics:

Microscopic Methods (micrometric measurements, petrographic measurements microchemical methods), George S. Faust, 5 hours, 1 term, graduate, undergraduate, extension.

Department of Chemistry:

Quantitative Inorganic Microanalysis, Wm. Rieman III, 6 hours, 1 term, graduate and extension.

Ultimate Organic Microanalysis (quantitative), Wm. Rieman III, 6 hours, 1 term, graduate and extension.

NEW HAVEN, CONNECTICUT.

Yale University, Department of Geology:

Optical Properties of Crystals (chemical microscopy of organic and inorganic substances), Wm. E. Hord, 6 hours, 2 terms, for graduates in chemistry.

NEW YORK, N. Y.

Brooklyn Polytechnic Institute, Department of Chemistry and Chemical Engineering.

Elementary Chemical Microscopy, W. F. Whitmore, 4 hours, 1 term, daytime and evenings, undergraduate and extension.

Advanced Chemical Microscopy, W. F. Whitmore, 4 hours, 2 terms, evenings only, graduate and extension.

Semi-Micro Qualitative Analysis (use of spot tests), P. E. Spoerri, 5 to 14 hours, 1 term, daytime, evenings and Summer, undergraduate.

Micro Organic Chemistry (emphasis on synthesis), P. E. Spoerri, 3 hours, 1 term, graduate.

College of the City of New York, Department of Chemistry.

Quantitative Organic Analysis (micro), J. A. Kuck, 6 hours, 1 term, daytime, undergraduate, extension in Summer.

Columbia University, Department of Chemistry.

Quantitative Organic Analysis (micro), A. S. KNOLL, 10 hours, 1 term, daytime and Summer, graduate, undergraduate.

College of Physicians and Surgeons; Department of Biological Chemistry.

Organic Microanalysis (elementary), O. WINTERSTEINER, hours arranged, 1 term, graduate and extension.

Fordham University, Department of Chemistry.

Inorganic Qualitative Microanalysis, W. A. HYNES, 4 hours, 1 term, daytime and Summer, undergraduate and extension.

Quantitative Organic Analysis (micro), F. W. POWER, 10 hours, 1 term, daytime, graduate and extension.

New York University, Departments of Chemistry.

University Heights and Washington Square College:

Quantitative Organic Microanalysis (established 1925), J. B. NIEDERL, 8 to 10 hours, 1 term, daytime, graduate and extension.

Washington Square College:

Introduction to the Microtechnique of Inorganic Qualitative Analysis, A. A. BENEDETTI-PICHLER, 6 hours, 1 term, daytime and evenings, undergraduate and extension.

Summer Courses in Inorganic and Organic Microanalysis, extension.

ORONO, MAINE.

University of Maine, Department of Chemistry and Chemical Engineering.

Chemical Microscopy (inorganic qualitative microanalysis), CARL OTTO, 6 hours, 2 terms, daytime and Summer, graduate and undergraduate.

Micro-Qualitative Analysis (semi-micro) CARL OTTO, 10 hours, 1 term, daytime and Summer, undergraduate.

PITTSBURGH, PENNSYLVANIA.

University of Pittsburgh, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy, K. S. PESH, 3 hours, 2 terms, daytime and Summer, seniors and extension.

Semi-Micro Qualitative Analysis (use of spot tests), C. J. ENGELDER, 10 hours, 1 term, daytime and Summer, undergraduate and extension.

Quantitative Organic Microanalysis, W. E. BALDWIN, 5 hours, 2 terms, daytime and Summer, graduate.

TROY, NEW YORK.

Rensselaer Polytechnic Institute, Department of Chemistry.

Quantitative Organic Microanalysis (established 1926), J. B. CLOKE and W. H. RAUSCHER, 9 to 12 hours, 1 term, graduate, undergraduate and extension.

WAYNESBURG, PENNSYLVANIA.

Waynesburg College, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy (inorganic qual. analysis), HAROLD F. SCHAEFFER, 3 hours a week.

WELLESLEY, MASSACHUSETTS.

Wellesley College, Department of Chemistry.

Quantitative Organic Analysis including Microanalysis, HELEN S. FRENCH, 9 hours, 1 term, graduate and undergraduate.

SOUTH ATLANTIC:

AUBURN, ALABAMA.

Alabama Polytechnic Institute, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy (including microanalysis), HERMAN D. JONES, 5 hours, 2 terms, daytime, undergraduate.

BALTIMORE, MARYLAND.

Loyola College, Department of Chemistry.

Micro Analysis (chemical microscopy, qualitative inorganic, quantitative organic microanalysis), RICHARD B. SCHMITT, 7 hours, 1 term, graduate and undergraduate, extension.

COLLEGE PARK, MARYLAND.

University of Maryland, Department of Chemistry.

Organic Microanalysis (quantitative elementary), NATHAN S. DRAKE, graduates only.

UNIVERSITY, MISSISSIPPI.

University of Mississippi, Department of Chemistry.

Semi-Micro Qualitative Analysis (with the use of spot tests), CHARLES NEVIN JONES, 4 hours, 2 terms, undergraduate.

WASHINGTON, D. C.

George Washington University, Department of Chemistry.

Qualitative Inorganic Microanalysis, W. C. KNOWLES JR., 7 hours, 1 term, daytime and evenings, graduate, undergraduate and extension.

NORTH CENTRAL:

AMES, IOWA.

Iowa State College, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy, I. B. JOHNS, 7 hours, 1 term, graduate and undergraduate.

Quantitative Organic Microanalysis, I. B. JOHNS, 7 hours, 1 term, graduate.

APPLETON, WISCONSIN.

Institute of Paper Chemistry, Fiber Microscopy Group.

Fiber Microscopy, JOHN H. GRAFF, block course, 3.5 weeks full time, graduate and extension.

CLEVELAND, OHIO.

Western Reserve University, Department of Chemistry:

Advanced Chemical Microscopy (including qualitative microanalysis), H. S. BOOTH, 9 hours, 1 term, graduate and undergraduate.

COLUMBUS, OHIO.

Ohio State University, Department of Chemistry.

Minor Problems in Chemistry (selections from qualitative and quantitative microanalysis, and from spot tests), W. MacNevin, graduates and undergraduates.

DETROIT, MICHIGAN.

Wayne University, Department of Chemistry.

Quantitative Organic Microanalysis, H. B. Cutter, 10 hours, 1 term, daytime and evenings, graduate, undergraduate and extension.

HIRAM, OHIO.

Hiram College, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy, Robert K. Fox, hours arranged, 1 term, undergraduate.

W. LAFAYETTE, INDIANA.

Purdue University, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy, Ed. F. Degering, 3 to 9 hours, 1 term, daytime, evenings and Summer, graduate, undergraduate and extension.

Semi-Micro Inorganic Qualitative Analysis (use of spot tests), A. R. Middleton and D. W. Pearce, 5 to 10 hours, 1 term, daytime only, undergraduate.

Quantitative Micro-Organic Analysis, Ed. F. Degering, 10 hours, 1 term, daytime and Summer, graduate.

MADISON, WISCONSIN.

University of Wisconsin, Department of Chemistry:

Advanced Analytical Practice (spectroscopy, chemical microscopy, qualitative microanalysis) Villiers W. Meloche, hours arranged, one term, daytime and summer, graduates and seniors.

Department of Chemical Engineering:

Industrial Microscopy, Olaf Hougen, 9 hours, one term.

MINNEAPOLIS, MINNESOTA.

University of Minnesota, Department of Chemistry.

Use of the Polarizing Microscope, E. B. Sandell, 7 hours, 1 term, graduates, undergraduates and extension.

Application of the Microscope in Technical Analysis, E. B. Sandell, 4 to 7 hours, 1 term, graduate, undergraduate and extension.

Qualitative Inorganic Microanalysis, E. B. Sandell, 7 hours, 1 term, graduate, undergraduate and extension.

Quantitative Inorganic Microanalysis, E. B. Sandell, 7 hours, 1 term, graduate, undergraduate and extension.

Quantitative Organic Semi-Microanalysis, W. M. Lauer, 10 hours, one fourth term, graduate and undergraduate.

(All courses given in the daytime only.)

URBANA, ILLINOIS.

University of Illinois, Department of Chemistry.

Qualitative Microanalysis (inorganic), J. H. REEDY, 9 hours, 1 term, daytime and Summer, undergraduate and graduate.

WESTERN:

BERKELEY, CALIFORNIA.

University of California, Division of Biochemistry, Medical School.

Microchemical Analysis (chemical microscopy, quantitative inorganic and organic microanalysis), PAUL L. KIRK, 10 to 16 hours, 1 term, daytime, graduates and undergraduates.

BOULDER, COLORADO.

University of Colorado, Department of Chemistry:

Chemical Microscopy, C. F. POE and N. F. WITT, 9 hours, 1 term, daytime and Summer, undergraduate, graduate and extension.

Advanced Chemical Microscopy, C. F. POE and N. F. WITT, 9 hours, 1 term, daytime and Summer, graduate, undergraduate and extension.

Quantitative Organic Microanalysis, A. RONZIO, 7 hours, 1 term, daytime and Summer, graduate, undergraduate and extension.

CORVALLIS, OREGON.

Oregon State Agricultural College, Department of Geology:

Methods for Determination of Materials (inorganic qualitative microanalysis), W. D. WILKINSON, 8 hours, 1 term, undergraduates and graduates in geology.

FOREST GROVE, OREGON.

Pacific University, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy (includes inorganic qualitative microanalysis), FRANCIS T. JONES, 4 to 7 hours, 1 or 2 terms, daytime and evenings, undergraduate and extension.

SEATTLE, WASHINGTON.

University of Washington, Department of Chemistry.

Chemical Microscopy, REX J. ROBINSON, 5 to 10 hours, 2 terms, graduate and extension.

Micro Quantitative Analysis (organic), REX J. ROBINSON, 9 to 12 hours, 1 term, graduate and extension.

Directors of courses which are not listed, are requested to communicate with Dr. FRANK SCHNEIDER, Department of Chemistry, Trinity College, Hartford, Connecticut, or with the *English Editor* of this journal.

B.-PICHLER.

BÜCHERSCHAU.

Enzyme Chemistry. By HENRY TAUBER, Ph. D., Consulting Chemist; formerly Instructor in Biochemistry, New York Medical College and Flower Hospital. Mit 25 Abb., XII, 243 S. 8°. New York: John Wiley & Sons Inc. London: Chapman & Hall Ltd. 1937. Preis geb. 15 Shilling.

In dem vorliegenden Buch unternimmt der Verfasser den Versuch, die wichtigsten Ergebnisse dieses in außerordentlich rascher Entwicklung befindlichen Forschungsgebietes zusammenzufassen. Dies ist trotz des beschränkten Umfanges überraschend gut gelungen. In knapper und übersichtlicher Weise werden nicht nur die Fermente und ihre Wirkungsweise, sondern vielfach auch die den Ergebnissen zugrunde liegende Methodik beschrieben. Theoretische Erwägungen sind auf das notwendigste beschränkt und nur insoweit aufgenommen, als sie richtungsgebend für das Studium der Fermente sind. Die von WILLSTÄTTER begründete und in der Folge ausgebaute Trägertheorie wie auch die NORTHROP'sche Auffassung der Proteinstruktur der Proteasen und die derzeit stark umstrittene WEIDENHAGEN'sche Anschauung über die Spezifität der Carbohydrasen finden eingehende Berücksichtigung.

Das Buch gliedert sich in zehn Kapitel, deren erstes enzymchemische Fragen allgemeiner Natur, wie die Enzymkinetik, die chemische Natur der Enzyme, die Kinetik der Aktivatoren und Inhibitoren, die enzymatische Synthese und Enzymgewinnung, die folgenden dagegen die spezielle Enzymchemie behandeln. In zahlreichen Unterabschnitten werden der Reihe nach die Esterasen, Proteasen, Amidasen, Carbohydrasen, die Katalase, die Dehydrasen (Oxydasen), das WARBURG'sche Atmungsferment, der Zymasekomplex, die Carboxylase und schließlich die Luciferase behandelt. Aus dem Inhalt besonders hervorgehoben sei noch die ausführlichere Besprechung der von SUMNER, NORTHROP und Mitarbeiter aufgefundenen kristallisierten Enzyme, deren Kristallform in ausgezeichneten Reproduktionen dargestellt ist. Am Schlusse eines jeden Kapitels ist die zitierte Literatur sorgfältig zusammengestellt, ein Autorenregister und ein nach Fermenten geordnetes Sachregister erleichtern die Benützung des Werkes.

Durch die weise Beschränkung des Stoffes ist das vorliegende Buch besonders zur raschen Orientierung über den gegenwärtigen Stand der Fermentforschung zu empfehlen. G. GORBACH, Graz.

Zellwolle, Kunstspinnfasern, Vistra, Flox, Cuprama, Zehlawo, Hirschberger Zellwolle, Aceta, Rhodia-Faser, Drawinella, Sniafiocco, Fibro, Rayon Stale Fibre etc., ihre Herstellung, Verarbeitung, Verwendung und Wirtschaft von Dr. BODENBENDER. Unter Mitarbeit namhafter Fachgenossen. Erstmalige umfassende Gesamtdarstellung für Hersteller, Chemiker, Ingenieure, Techniker, Maschinenfabrikanten, Rohstofflieferanten, Spinner, Zwirner, Weber, Wirker, Stricker, Schlichter, Bleicher, Färber, Drucker, Appreteure, Kaufleute, Textil-Groß- und -Einzelhändler. 2., vermehrte und neubearbeitete Auflage. Mit 261 Ab-

bildungen und 56 Tabellen. 680 S. 8°. Chemisch-technischer Verlag Dr. Bodenbender, Berlin-Steglitz, 1937. Preis gebunden RM 18.—.

Wenn ein Werk der Fachliteratur innerhalb eines Jahres zwei Auflagen erfährt, so ist dies wohl nicht nur ein Beweis für die Aktualität des behandelten Themas, sondern zeugt auch für die innere Qualität des Buches. Die zweite Auflage hat gegenüber der ersten an Inhalt, aber auch an Umfang bedeutend zugenommen, was bei dem stürmischen Tempo der Entwicklung der Technik der Kunstfasern nur zu verständlich ist. Gerade letztere Tatsache macht die Bearbeitung eines solchen Themas besonders schwierig und es muß dem Verfasser als besonderes Verdienst angerechnet werden, daß er diese Schwierigkeiten vollständig meistern konnte. Es ist Dr. BODENBENDER jedenfalls gelungen, in seinem Buche eine lückenlose Darstellung des gegenwärtigen Standes der Kunstspinnfasern zu geben, wobei die Darstellung des Stoffes so gebracht wird, daß sich auch der weniger Eingeweihte leicht und vollständig in das Gebiet einarbeiten kann. Dieser Umstand bringt es vielleicht mit sich, daß der Fachmann mehrere Kapitel ruhig überschlagen kann, da sie ihm nichts Neues zu sagen haben. Es sind dies Darstellungen aus der allgemeinen Textiltechnik und Textilprüfung, die jedem halbwegs in diesem Fach Bewanderten vollständig geläufig sein müssen. Der Wert des Buches gewinnt durch eine überaus reichhaltige Literatur- und Patentübersicht, durch die Zusammenstellung der einschlägigen Prüfnorm-Blätter und ein Kleines Handlexikon des Textilfachmannes, das besonders auf die Besonderheiten der Kunstspinnfasern Rücksicht nimmt. E. GRÜNSTEIDL, Wien.

Das kleine Lexikon der Technik. Ein Auskunftsbuch für jedermann. Von Prof. Dr.-Ing. FRANZ KOLLMANN. 7. Auflage. Mit vielen Abbildungen im Text und auf Tafeln. 297 S. 8°. Union Deutsche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, Berlin, Leipzig. 1937. Preis in Leinen gebunden RM 4.80.

Die Technik greift ständig tiefer in das Leben jedes Einzelnen ein, so daß es heute bereits unerläßlich ist, sich mit ihren Ausdrücken, Namen und Begriffen vertraut zu machen. Diesem Verlangen der Zeit kommen Bücher in lexikographischem Aufbau ganz besonders entgegen, da sie eine rasche Orientierung ermöglichen. Das vorliegende Buch, das bemerkenswerter Weise bereits die siebente Auflage erreichen konnte, gibt in 4200 Stichwörtern einen ausgezeichneten Überblick über das gesamte Gebiet der Technik, wobei das gedruckte Wort durch eine überaus große Zahl von Abbildungen und einige vorzüglich gelungene Tafeln in wirksamer Weise illustriert wird. Wenn auch derartige kleine Taschenlexika nicht den Anspruch auf Vollständigkeit und restlose Erklärung eines Begriffes oder Wortes geben können, so muß speziell für das vorliegende gesagt werden, daß die Auswahl der gebrachten Stichwörter eine sehr glückliche ist und daß auch der Chemiker so manchen Nutzen daraus ziehen kann. E. GRÜNSTEIDL, Wien.

VARIA.

Geheimrat Prof. Dr. Emil Abderhalden, Halle a. d. Saale, wurde von der Italienischen Radio-biologischen Gesellschaft aus Anlaß der GALVANI-Feier in Bologna zum Ehrenmitglied ernannt.

Generaldirektor Dr. Friedrich Bergius, Heidelberg, wurde zum Ehrenmitglied der Sektion Chemie der Akademie der Wissenschaften von Rumänien gewählt und vom Physikalischen Verein in Frankfurt a. M. zum Ehrenmitglied ernannt.

Doz. Dr. Ing. Dr. phil. W. Diemair, München, wurde beauftragt, vom W.-S. 1937/38 ab die Lebensmittelchemie an der Universität Frankfurt a. M. in Vorlesungen und Übungen zu vertreten.

Dr. F. G. Fischer, planmäßiger a. o. Prof., Freiburg/Br., wurde mit der Vertretung des Lehrstuhls für Chemie und der Leitung des Chemischen Instituts der Universität Würzburg beauftragt.

Geheimrat Dr. H. Fischer, Professor für organ. Chemie an der Technischen Hochschule München, wurde von der *Royal Society of London* die DAVY-Medaille verliehen.

Dr.-Ing. habil. H. Helberger, München, wurde die Dozentur für organische Chemie an der Technischen Hochschule München verliehen.

Dr. E. Hertel, a. o. Prof. an der Universität Bonn, hat einen Ruf an die Technische Hochschule Danzig als beamteter a. o. Professor für physikalische Chemie angenommen.

Prof. Dr. W. Jost, Extraordinarius an der Technischen Hochschule Hannover, wurde mit der Vertretung der Professur für analytische Chemie an der Universität Leipzig beauftragt.

Dr. rer. nat. habil. G. Kortüm, Tübingen, wurde die Dozentur für physikalische Chemie an der Universität Tübingen verliehen.

Prof. Dr. Hermann Mark, Vorstand des I. Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Wien, wurde anläßlich des Galvani-Kongresses in Bologna im Oktober 1937 die Galvani-Medaille verliehen.

Dr. R. Scholder, n. b. a. o. Professor, wurde zum o. Professor und zum Direktor des Chemischen Instituts der Technischen Hochschule Karlsruhe ernannt.

Verleihung der Wilhelm-Exner-Medaille. Anläßlich der ordentlichen Hauptversammlung des Niederösterreichischen Gewerbevereins wurde die Wilhelm-Exner-Medaille an Dr. FRIEDRICH BERGIUS in Heidelberg, Sir HAROLD HARTLEY in Cambridge und Prof. Dr. ERNST SPÄTH, derzeit Rektor der Universität Wien, verliehen.

Werk Höchst der I.-G.-Farbenindustrie A.-G. beging in diesen Tagen die Feier seines 75jährigen Bestandes.